CHEMIE DER ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

PROFESSOR DR. FRITZ MAYER

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE

ERSTER BAND

KÜNSTLICHE ORGANISCHE FARBSTOFFE

MIT 5 ABBILDUNGEN

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1934

Vorwort zur dritten Auflage.

In der vorliegenden Auflage erscheint das Werk völlig überarbeitet, insbesondere sind die Abschnitte Azofarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und indigoide Farbstoffe auf eine dem Stand der Wissenschaft entsprechende Höhe gebracht worden. Um den Umfang nicht zu vergrößern, ist der Abschnitt „Der Steinkohlenteer und die Zwischenprodukte" geopfert worden, auch im Druck wurde auf möglichste Raumersparnis gesehen.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die kurze Übersicht über die natürlichen Farbstoffe fallen zu lassen und letztere in etwas breiterer und lückenloser Darstellung in einem gesonderten, übers Jahr erscheinenden Bande zu vereinigen. Ist auch die Unterscheidung zwischen „künstlichen" und „natürlichen" Farbstoffen lediglich an ein äußeres Moment geknüpft, das heute keine innere Berechtigung mehr besitzt, so scheint mir die Teilung ähnlich wie bei der anorganischen und organischen Chemie zweckentsprechend.

Besonderen Dank schulde ich meinen zahlreichen Freunden aus der Farbstoffindustrie, welche mir in selbstloser Weise Rat und Wissen dargeboten haben.

Frankfurt a. M., 2. Februar 1934.

Fritz Mayer.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Seitdem die Menschen sich der Webstoffe bedienen, ist ihr Bedürfnis an Farbstoffen nachweisbar, um den von Natur unansehnlichen Geweben eine Färbung zu verleihen und sie dadurch zu verschönern. Sicher liegt diesem Wunsche eine triebmäßige Nachahmung der Natur zugrunde, welche durch die Farbenpracht in Tier- und Pflanzenwelt dem Menschen ein anfeuerndes Beispiel gibt. So mag die Freude an Farbe entstanden sein, die sich ursprünglich in einfachster Weise durch Bemalung von Gegenständen jeder Art äußerte, ja bis zur Tätowierung des Körpers verstieg.

Um diesem Triebe gerecht zu werden, haben die alten Völker mit großem Aufwand von Scharfsinn und Geduld neben der Verwendung von Mineralfarbstoffen Pflanzen aufgesucht, deren Säfte Farbstoffe für die verschiedensten Zwecke liefern konnten. Ein weiterer Schritt war dann der Anbau solcher Pflanzen, welche als Träger wertvoller Farbstoffe erkannt worden waren. So ist uns zuverlässig bekannt, daß die Indigo- wie die Krappflanze schon im frühen Altertum angepflanzt wurden. Und wieviel Geist und Beobachtungsgabe tritt erst bei der färberischen Verwendung der Purpurschnecke zutage, die den Purpurfarbstoff lieferte, welcher in bezug auf Preis und Ansehen ein Vorbehaltgut der Vornehmen und Reichen war.

Noch während des ganzen Mittelalters war man auf die Pflanzen als Farbstofferzeuger angewiesen. Erst mußte auf den Trümmern der Alchemie die Wissenschaft Chemie erstehen, mußte der Vorstellung von der Vis vitalis, die zur Bildung „organischer“ Verbindungen nach Ansicht der Chemiker am Beginne des 19. Jahrhunderts noch erforderlich war, durch Friedrich Wöhler ein Ende bereitet sein, ehe sich die organische Chemie als Grundlage jeder Farbstoffsynthese entwickeln konnte. Hier setzte dann die wissenschaftliche Bearbeitung der natürlichen Farbstoffe ein, aus ihnen entstanden Abbauprodukte verschiedenster Art, in welchen man Verbindungen der aromatischen Reihe kennenlernte. Mit dem Jahre 1856, dem Zeitpunkte der ersten Darstellung eines Teerfarbstoffes, des Mauveins, hebt ein neues Zeitalter an. Bildungsbedingungen und Zusammensetzung der Farbstoffe werden erforscht, und die Arbeit einiger Jahrzehnte liefert eine fast unermeßliche Schar organischer Farbstoffe. Es erweist sich, daß Gesetze für die Zusammensetzung einer Verbindung, die Farbstoffnatur besitzt, ableitbar sind.

So lautet denn die erste Frage: Was ist ein organischer Farbstoff? Bei der Beantwortung ist zu berücksichtigen, daß zwei ganz verschiedene

Eigenschaften vorhanden sein müssen, um diese Natur zu gewährleisten. Einerseits muß der Stoff eine farbige[1] organische Verbindung sein, andererseits bedarf er der Fähigkeit, auf der Faser bzw. dem zu färbenden Material sich dauernd befestigen zu lassen.

Beide Beziehungen haben in den letzten Jahrzehnten eine umfassende, ausgedehnte und vielseitige Bearbeitung gefunden. Die verschiedenen Färbeweisen sind nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten erforscht und erkannt worden als Vorgänge, für die gewisse chemische und physikalische Eigenschaften der Verbindungen Voraussetzungen sind; die Farbe[2] einer Verbindung andererseits steht wiederum in engstem Zusammenhang mit der Anordnung der Atome im Bau des Moleküls, so daß man von Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution reden darf.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Verbindungen. Zum Verständnis dieser Beziehungen ist eine genaue Kenntnis erforderlich, wieso uns sinnfällig der Eindruck einer Farbe vermittelt wird; diese Betrachtungsweise wird gleichzeitig eine Erweiterung des Begriffes farbiger Verbindungen bringen.

Licht, welches von der Sonne kommt, löst in unserem Auge die Empfindung weißen Lichtes aus. Ein Strahl solchen Lichtes läßt sich durch ein Prisma in ein Band einfacher, nicht weiter zerlegbarer Lichtarten aufspalten, welche durch verschiedene Wellenlänge bzw. Schwingungszahl (Frequenz) gekennzeichnet sind. Diese einfachen Lichtarten üben nun auf das Auge einen Reiz aus, der als Farbigkeit empfunden wird. Während physikalisch eine unendliche Zahl von Lichtarten — eben durch die Wellenlänge — unterscheidbar ist, sind dem Auge nur Unterschiede etwa von Rot, Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Dunkelblau und Violett erkennbar, und zwar wirkt die Verkleinerung der Wellenlänge (Vergrößerung der Schwingungszahl) auf das Auge im Sinne von Rot nach Violett. Alle Lichtarten, welche jenseits von Rot oder Violett liegen, sind uns nicht sichtbar. Ihr Vorhandensein läßt sich aber z. B. durch die photographische Platte nachweisen. Das dem Auge sichtbare Gebiet umfaßt die Lichtarten der Wellenlängen 0,0008 mm bis 0,0004 mm. Die jenseits von Rot liegenden Lichtarten nennt man ultrarote (infrarote) (0,33 mm bis 0,0008 mm), die jenseits von Violett liegenden ultraviolette (kleiner als 0,0004 mm).

Licht erscheint dem Auge aber auch dann als farbig, wenn eine der Farben des Spektrums in größerer Stärke im Vergleich zu Lichtstrahlen der Sonne vorhanden ist als die übrigen oder wenn eine dieser Farben fehlt. In ersterem Falle empfindet man als Farbe diejenige, welche in größerer Stärke vorhanden ist, in letzterem die sog. Komplementär- oder Ergänzungsfarbe, z. B. beim Fehlen von Gelb das Blau. Das Auge ist des weiteren nicht imstande zu entscheiden,

[1] Es sei nachdrücklich auf den Unterschied zwischen „farbig“ und „gefärbt“ hingewiesen, der leider vielfach nicht gewahrt wird.

[2] Auch zwischen „Farbe“ und „Farbstoff“ ist der sprachliche Unterschied zu beachten. Unter „Farbe“ versteht man einerseits die Kennzeichnung der Lichtart nach dem Eindruck auf unser Auge, andererseits die aus Farbstoffen und anderen Stoffen hergestellten Mischungen, Pasten usf. zwecks technischer Verwendung.

ob eine Farbe weiter zerlegbar ist, so erscheint z. B. die Mischung von Rot und Violett als purpurfarben.

Wenn ein Lichtstrahl auf eine chemische Verbindung fällt, so wird ein Teil des Lichtes zurückgeworfen (reflektiert), ein weiterer verschluckt (absorbiert) und ein dritter durchgelassen. Dieser Vorgang kann untersucht werden durch den auf das Auge ausgeübten Reiz oder besser durch Untersuchung mittels des Spektralapparates. Der durchgelassene Teil der Lichtstrahlen enthält die von der chemischen Verbindung gegebenenfalls absorbierten oder reflektierten Lichtstrahlen nicht mehr, dies zeigt sich, abgesehen von der Farbänderung, bei der spektralanalytischen Untersuchung, z. B. der Lösungen chemischer Verbindungen. Im Absorptionsspektrum erscheinen die Stellen absorbierter Gebiete dunkel. Es können dies Linien sein (hauptsächlich nur bei Gasen) oder schmälere und auch breitere Bänder (Absorptionsbanden). Was die reflektierten Strahlen anlangt, so werden diese häufig eine andere Zusammensetzung haben als die auffallenden Strahlen. Es erscheinen z. B. Fuchsinkrystalle in der Reflexion grün, in der Durchsicht rot.

Die Änderung der Farbe des auffallenden Lichtes ist daher in der Regel bedingt durch die Schwächung oder gar vollständige Auslöschung der betreffenden Lichtstrahlen vermöge der Absorption. Das Auge erkennt daher das Gemisch der übrigbleibenden Farben als die Ergänzungs- oder Komplementärfarbe zu der absorbierten Farbe.

So entspricht einerseits der

absorbierten Farbe	die	erscheinende Farbe
Violett		Grüngelb
Indigo		Gelb
Blau		Orange
Blaugrün		Rot
Grün		Purpur

und andererseits der

absorbierten Farbe	die	erscheinende Farbe
Grüngelb		Violett
Gelb		Indigo
Orange		Blau
Rot		Blaugrün
Purpur		Grün.

Die Farbe einer chemischen Verbindung, welche absorbiert, ist deshalb bestimmt als Komplementärfarbe zu derjenigen oder denjenigen Farben, welche der Absorption zum Opfer gefallen sind. Da das weiße Licht verschiedenen chemischen Verbindungen verschiedene Farbe erteilt, muß die Ursache dieser Erscheinung in der Konstitution der einzelnen Verbindungen liegen. Damit ist die Farbe einer chemischen Verbindung in Abhängigkeit von der Konstitution gebracht.

Überraschenderweise findet sich bei einem Teil der farblosen Verbindungen ebenfalls Absorption. Nur liegt bei diesen die Absorption in dem unserem Auge unsichtbaren — ultraroten oder ultravioletten — Teile des Spektrums, so daß der ganze Absorptionsvorgang keinen Einfluß auf das sichtbare spektrale Gebiet[1] ausübt. Theoretisch unter-

[1] W. König: J. prakt. Chem. (2) **112**, 3, Anm. (1926).

scheiden sich solche Verbindungen in nichts von farbigen, da sie so gut wie diese absorbieren, nur in einem anderen spektralen Gebiet. Gelingt es durch Einführung gewisser Atome oder Atomgruppen in das Molekül einer Verbindung, welche in einem dem Auge unsichtbaren Spektralgebiete absorbiert, die Absorptionsbanden in den sichtbaren Teil zu verlegen, so ist der Fall gegeben, daß aus einer farblosen, aber schon absorbierenden Verbindung durch Änderung der Konstitution eine farbige entsteht.

Im einfachsten Fall führt dies zu einem Vorrücken von Absorptionsbanden aus dem Violett über Grün und Gelb nach Rot, wobei die Farbe der Verbindung von Gelb über Rot, Violett nach Grün sich wandelt. Sind die Absorptionsbanden im Rot angelangt, so können bisher im ultravioletten Gebiet stehende Absorptionsbanden bei weiterer Änderung der Konstitution nach Violett usw. verschoben werden, so daß die Farbe der Verbindungen gelb erscheint (Theorie vom Gelb 2. Ordnung[1]). Die hier geschilderte ideale Reihenfolge kann durch das Zusammentreffen in verschiedener Richtung wirkender Konstitutionsänderungen gestört werden, was meistens der Fall sein wird.

Man nennt nach Schütze[2] den Übergang in der Richtung Gelb nach Grün Farbvertiefung, denjenigen von Grün nach Gelb Farberhöhung, diejenigen Gruppen, welche farbvertiefend wirken, auch bathochrome, die farberhöhenden hypsochrome.

Demnach ist die Farbigkeit einer Verbindung, wie sie dem Auge erscheint, nur die Folge einer allgemeinen Eigenschaft chemischer Verbindungen Lichtstrahlen zu absorbieren. Verbindungen, welche im Ultrarot oder Ultraviolett absorbieren, sind daher nur in der Lage der Absorptionsstreifen oder Bänder von farbigen verschieden und im physikalischen Sinne als farbig zu betrachten, trotzdem sie unserem Auge als farblos erscheinen. Es gilt daher nicht, den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, sondern den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution zu erforschen. Für die Farbstoffe jedoch, von welchen in diesem Buche die Rede sein soll, kommt als einschränkende Bedingung hinzu, daß die Absorption solcher Verbindungen im sichtbaren Teil des Spektrums liegen muß.

Die wichtigste Beobachtung, welche in dieser Hinsicht gemacht worden ist, stammt von C. Graebe und C. Liebermann[3]:

„Wenn man die gefärbten[4] Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt läßt, so ergibt sich die allgemeine Regel, daß alle gefärbten[4] organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direkt Wasserstoff auf, ohne daß dabei andere Elemente aus dem Molekül austreten, und dies ist der allgemeine Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff er-

[1] Piccard: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1845 (1913); **59**, 1653 (1926). — Piccard, de Montmallin: Helvet. chim. Acta **6**, 1011 (1923). — Piccard: J. amer. chem. Soc. **48**, 2352, 2355 (1926). — [2] Es erscheint zweckmäßig, diese Bezeichnung — im Gegensatz zu den Wünschen einzelner Forscher — beizubehalten. — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **1**, 106 (1868). — [4] Gemeint sind „farbige" Metallsalze bzw. Verbindungen.

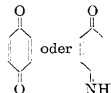
setzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern stattfindet. Diejenigen Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff hinzuaddiert, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen oder es sind in ihnen Atome in einer innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhang im Molekül notwendig ist, vorhanden."

Über diese grundlegende Tatsache ist man auch heute noch nicht wesentlich hinausgekommen, nur kann mit Rücksicht auf die oben erörterte, breitere Fassung der Aufgabe eine größere Anzahl von Beobachtungen verwertet werden, indem sich ergeben hat, daß allen Verbindungen mit Doppelbindungen in der Regel Absorption im engeren Bereich von Ultraviolett bis Ultrarot zukommt. In all den Fällen, wo farbige Verbindungen keine Doppelbindungen besitzen, bleibt die Möglichkeit der Deutung der Konstitution unter Annahme von Doppelbindungen bzw. unvollständiger Valenzabsättigung anzustreben.

Es findet sich weiter, daß die Anzahl der Doppelbindungen und ihre Lage zueinander eine Rolle spielt, ferner daß Verbindungen, welche konjugierte Doppelbindungen oder gar solche mehrfach enthalten, eine besondere Wirksamkeit in optischer Beziehung entfalten. Dagegen ist die Tatsache, welche Atome durch die Doppelbindung verknüpft sind, grundsätzlich nicht von der Bedeutung, als daß überhaupt eine solche Doppelbindung vorhanden ist.

Die organischen Farbstoffe leiten sich fast ohne Ausnahme von isocyclischen und heterocyclischen Ringen der aromatischen Reihe[1] ab. Die Muttersubstanzen der Farbstoffe sind daher Benzol und Homologe, Naphthalin, Anthracen usw., Pyridin, Chinolin, Acridin und andere heterocyclische Verbindungen.

Alle diese Stammverbindungen haben Doppelbindungen und absorbieren daher, meist aber noch im Gebiete des Ultravioletts. Der Übergang in Verbindungen, die dem Auge farbig erscheinen, kann durch die Einführung neuer ungesättigter Gruppen bewirkt werden. Es tritt also auf diese Weise ein Verschieben der Absorptionsbanden ein. Die hauptsächlichsten Gruppen solcher Art sind u. a.:

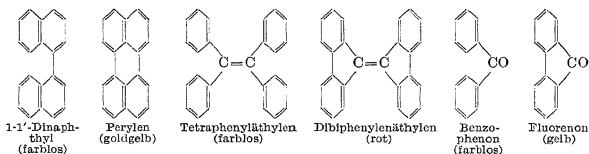
1. die Äthylengruppe —CH=CH—
2. die Carbonylgruppe >C=O
3. die Carbimgruppe >C=N—
4. die Azogruppe —N=N—
5. die Azoxygruppe —N=N— (mit =O am zweiten N)
6. die Nitrosogruppe —N=O
7. die Nitrogruppe $-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$
8. die chinoide Gruppe, z. B. O=C₆H₄=O (p-chinoid) oder O=C₆H₄=NH

O. N. Witt hat den verschiedenen Einfluß, den diese Gruppen auf die Absorption ausüben, in der sog. Chromophortheorie[2] zu-

[1] Die Darstellung aliphatischer Farbstoffe ist ausgeführt worden, indem Gebilde wie:
$$(CH_3)_2{=}N{-}CH=CH{-}CH=CH{-}CH=N{=}(CH_3)_2 \cdots ClO_4$$
gewonnen wurden, welche durchaus Farbstoffeigenschaften zeigen. W. König, Regner: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2823 (1930). — [2] Witt: Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 522 (1876).

sammengefaßt, welche besagt, daß Farbigkeit organischer Verbindungen im sichtbaren Teil des Spektrums nur zustande kommt bei ein- oder mehrmaliger Einführung dieser Gruppen in die betreffende Verbindung und daß die Stoffe, welche solche Chromophore enthalten, Chromogene genannt werden. Hat auch dieser Gedanke, welcher über die von Graebe und Liebermann geschaffene Vorstellung nicht hinausgeht, nur lehrhaften Wert, so ist die klare Bezeichnung der vorher aufgezählten Gruppen als Chromophore ungemein zweckmäßig; auch als Arbeitshypothese ist die Wittsche Fassung ebenso fruchtbar gewesen. Heute noch ist daher die Einteilung der organischen Farbstoffe nach den Chromophoren, welche sie enthalten, die beste und zweckmäßigste.

Schließlich hat Witt der Beobachtung Ausdruck verliehen, daß neben der farbgebenden (Chromophor) auch die farbverstärkende Wirkung eines „Auxochroms" nötig sei. In erster Linie scheint die Hydroxylgruppe (OH) wie die Aminogruppe (NH_2) berufen zu sein, solchen Einfluß ausüben zu können.

Die als Besonderheiten früher gegenübergestellten Verbindungen, bei welchen durch verhältnismäßig geringe Änderung Farbe erzielt oder verschwunden ist, finden auf Grund der geschilderten Tatsachen ihre natürliche Erklärung, wie die nachfolgenden Beispiele beweisen.

1. Dichtere Lagerung der Doppelbindungen bewirkt Übergang der Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums.

2. Häufung von Doppelbindungen bewirkt Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums.

Stilben: C_6H_5—CH=CH—C_6H_5 (farblos).

Diphenylbutadien: C_6H_5—CH=CH—CH=CH—C_6H_5 (farblos).

Diphenylhexatrien:
C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C_6H_5 (hellgelb).

Diphenyloctatetraen:
C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C_6H_5 (goldgelb).

Diphenyldecapentaen[1]:
C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C_6H_5 (orange).

Diphenyl-dodeca-hexaen:

C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CH=CH
| (braunorange).
C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CH=CH

[1] Kuhn, Winterstein: Helvet. chim. Acta **11**, 87, 116, 123, 144 (1928).

Diphenyl-tetradeca-heptaen:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH \\ \parallel \\ C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH \end{matrix} \text{ (kupferbronze).}$$

Diphenyl-hexadeca-octaen:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH \\ | \\ C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH \end{matrix} \text{ (blaustichig kupferrot).}$$

Auch über die interessante Tatsache, inwieweit in einer Polyenkette Methingruppen durch Stickstoff vertreten werden können, liegen Beobachtungen[1] vor:

Das Cinnamalazin
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-N=CH-CH=CH-C_6H_5$ ist goldgelb wie das oben beschriebene Diphenyloctatetraen.

Dibiphenylenbutadien:

C = CH—CH = C ist von gleicher Farbe wie Fluorenonazin: C = N—N = C

Dagegen ist Benzalazin $C_6H_5-CH=N-N=CH-C_6H_5$ gelb, Diphenylbutadien (s. oben) farblos.

Ein weiteres Beispiel ist das folgende:

Aceton: $CH_3-CO-CH_3$ (farblos),

Diacetyl: $CH_3-CO-CO-CH_3$ (gelb),

Triketopentan: $CH_3-CO-CO-CO-CH_3$ (orangerot),

ferner

Anthrachinon schwach (gelb)

1-2-Benz-anthrachinon (stark gelb)

3. Häufung und dichtere Lagerung übt eine stärkere Wirkung aus:

Benzophenon (farblos)

Benzil (gelb)

Phenanthrenchinon (orange)

Auf den wertvollen Versuch, den Begriff der Polymethinfarbstoffe, von den Cyaninfarbstoffen ausgehend, zu einer allgemeinen Farbstofformel[2] umzuformen:

$$\overset{I}{Gr}-\overset{R}{(C)}_{(2n-1)}=\overset{II}{Gr}$$

wo Gr I und Gr II ein- bzw. zweiwertige Radikale bedeuten, welche die alten Chromogene bzw. Auxochrome in sich schließen, sei hingewiesen.

Ist schon die Beziehung einfacher physikalischer Eigenschaften zur chemischen Konstitution sehr selten völlig aufgeklärt, so wächst die

[1] Kuhn, Winterstein, Balser: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3176 (1930).
[2] W. König: J. prakt. Chem. (2) **112**, 1 (1926).

Schwierigkeit, sobald versucht wird, das Auftreten von Absorptionsbanden mit der chemischen Konstitution in eine klare Beziehung zu bringen. Schon über das Wesen der Valenz wie auch der Doppelbindungen ist keine allgemein verwertbare Vorstellung vorhanden, wenn auch zu hoffen steht, daß mit der fortschreitenden Einsicht in den Bau des Atoms auch diese Fragen völlig gelöst werden.

Was nämlich den atomistischen Vorgang bei der Absorption betrifft, so sind bei dem heutigen Stande der Forschung nur wenig bestimmte Vorstellungen möglich. Die ältere klassische Elektrodynamik bzw. Elektronentheorie ging von der Vorstellung aus, daß im Inneren der Moleküle gewisse elektrisch geladene und schwingungsfähige Bestandteile vorhanden seien, welche durch die elektrischen Kräfte der eindringenden Lichtwellen in Schwingungen versetzt werden. Diese Schwingungen werden um so stärker, je genauer die Frequenz des Lichtes mit der Eigenfrequenz dieser Bestandteile übereinstimmt. Nimmt man ferner an, daß eine Dämpfung (Reibungskraft) vorhanden ist, so werden in verstärktem Maße auch die Nachbarfrequenzen absorbiert. Die Hauptabsorptionsstellen werden daher bei den Eigenfrequenzen der genannten Bestandteile liegen. Man erkennt leicht, daß eine Verschiebung der Absorptionsgebiete nach Rot dann eintreten muß, wenn die schwingungsfähigen Bestandteile stärker belastet werden, andererseits führt eine schwächere Bindung ebenfalls zu langwelligeren Absorptionsstellen als eine stärkere Bindung.

Nach den neueren Anschauungen der Physik (Quantentheorie und Wellenmechanik) ist dieses einfache Bild im Grunde nicht mehr zulässig. Nach dieser Theorie nimmt man an, daß die Moleküle sich in einer großen, aber diskreten Zahl von Zuständen verschiedener Energie befinden können und daß der Absorptionsvorgang darin besteht, daß Übergänge solcher Zustände ineinander unter der Wirkung des Lichtes stattfinden. Die Frequenz des Lichtes soll dann proportional der Energiedifferenz der dabei umgewandelten Zustände sein. Da man gegenwärtig durchaus nicht in der Lage ist, bei Molekülen verwickelterer Bauart Bestimmtes über diese Zustände auszusagen, scheint eine Beschränkung auf das Zusammentragen allgemeiner chemischer Erfahrungstatsachen geboten.

Nach den Ergebnissen der Theorie der Absorption kann man auf jeden Fall für die quantitative Seite der Erscheinung sagen, daß das alte Bild der klassischen Elektronentheorie, welche durch seine Einfachheit besticht, sehr häufig mit Erfolg angewandt werden kann.

Steht somit die Entwicklung zuverlässiger Theorien zwar noch im Anfangsstadium, so muß doch anerkannt werden, daß durch die Erweiterung des Begriffes der Farbigkeit im Sinne der Absorption die Verständlichkeit der Erscheinungen ungemein gewonnen hat. Es läßt sich die Ermittlung der Absorptionsbanden nicht nur heute schon zur Kennzeichnung der farbigen Verbindungen verwenden, sondern es ist begründete Aussicht, daß sich allmählich von der chemischen Seite aus durch quantitative Festlegung der Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Konstitution der Verbindungen noch vertiefte Gesetzmäßigkeiten begründen lassen. Von der physikalischen Seite aus wird

vielleicht dereinst die rechnerische Beziehung durch Formeln ähnlich wie bei der Molekularrefraktion möglich werden.

Es wird ferner verständlich, warum gerade die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphthalin, Anthracen und die verwandten heterocyclischen Verbindungen) als Mutterstoffe für Farbstoffe fast ausschließlich in Betracht kommen. Sie besitzen dank ihrer Konstitution scharfe Absorptionsbanden im Ultraviolett, und der Eintritt weiterer ungesättigter Gruppen bringt sofort Farbe hervor, weil dadurch die Absorptionsbanden in erster Linie nicht etwa eine Ausdehnung, sondern eine Verschiebung erleiden.

Über die Wirkung der einzelnen Chromophore wie auch über die Versuche, statt der chinoiden Formulierung großer Farbstoffklassen ganzen Komplexen[1] ungesättigten Charakter, also Chromophoreigenschaften, zuzuweisen, ferner über die Ursache der sog. Halochromiefärbungen wird bei den einzelnen Farbstoffklassen eine Erörterung stattfinden.

Die Messung der Absorption. Die elektromagnetische Theorie sagt aus, daß das Licht aus elektrischen und magnetischen Kraftfeldern besteht. Beide Kräfte sind zeitlich periodisch und stehen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes. Sie sind ferner auch räumlich periodisch, d. h. sie wechseln in einem festen Zeitpunkt periodisch in ihrer Größe. Diese doppelte Periodizität bedingt eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Unter Wellenlänge (λ) (Abb. 1) versteht man die Länge der räumlichen Periode, unter Schwingungszeit (T) die Länge der zeitlichen Periode des Lichtes. Die Frequenz ($\tilde{\nu}$) ist die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit $\tilde{\nu} = \frac{1}{T}$. Zwischen diesen Größen besteht die Beziehung $\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}}$.

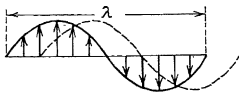



Abb. 1. – – – Zu späterer Zeit.

Die Anzahl der Wellen auf der Strecke 1 cm ist $\nu = \frac{1}{\lambda}$ und heißt Wellenzahl (λ in cm). Diese Bezeichnung ist in der neuzeitlichen Spektroskopie allgemein eingeführt.

Als Einheit für die Wellenlänge λ wird die Ångström-Einheit $= 10^{-8}$ cm (Å) angewandt. Ist z. B. die Wellenlänge der roten Wasserstofflinie $H_\alpha = 0{,}0006563$ mm, so ist sie in Ångström-Einheiten 6563 Å, in μ (tausendstel Millimeter) ausgedrückt 0,6563 μ, in mμ (millionstel Millimeter) 656,3 mμ. Mit Rücksicht auf den Gebrauch in physikalischen Arbeiten schlägt V. Henri vor, statt der λ-Werte die Werte von $\tilde{\nu} \cdot 10^{-12}$ in die Kurventafeln einzutragen.

In den im folgenden gegebenen Beispielen von Absorptionskurven ist statt der Abhängigkeit von der Wellenlänge die Abhängigkeit von der Wellenzahl oder von der Schwingungszahl benutzt. Hartley, der einen Teil der Methoden geschaffen hatte, gebrauchte statt der oben

[1] Georgievics: Chem.-Ztg **44**, 41 (1920). — Dilthey: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 261 (1920). — Kehrmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 659 (1921). Hierzu vgl. auch R. Wizinger: Organische Farbstoffe, Berlin und Bonn 1933, wo eine Einteilung auf koordinationstheoretischer Grundlage vorgenommen wird, so daß das „ungesättigte Einzelatom" als Träger der Farbigkeit erscheint.

genannten Wellenzahl pro cm die Wellenzahl pro mm, d. h. $1/\lambda$ mm statt $1/\lambda$ cm.

So ist z. B.:

Wellenlänge (λ) . . . . für 300 mμ = 3000 Å,

Wellenzahl pro cm . . . . $= \frac{1}{3000 \cdot 10^{-8}} = 33333{,}33$,
auch reziproke Ångström-Einheit genannt (r. Å)

Wellenzahl pro mm . . . . $= \frac{1}{3000 \cdot 10^{-7}} = 3333{,}33$,

Schwingungszahl (Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit zur Wellenlänge) . . . . $= \frac{3 \cdot 10^{10}}{3000 \cdot 10^{-8}} = 10^{15}$.

Die Aufgabe ist nun, zu messen, welcher Bruchteil des Lichtes bestimmter Wellenlänge oder Farbe unter gleichen Versuchsbedingungen absorbiert wird.

Die Hypothese von Lambert besagt hierzu, daß beim Durchgang von Licht bestimmter Wellenlänge durch eine Schicht jedes Schichtelement die Intensität um den gleichen Betrag schwächt.

Dann erleidet Licht von der Intensität J beim Durchgang durch ein Schichtelement dx eine Schwächung dJ oder

$$dJ = -kJdx.$$

k kann nur von der chemischen Natur der Substanz und von der Wellenlänge des betreffenden Lichtes abhängig sein.

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen $x = 0$, wo $J = J_0$ ist und $x = d$, wo der Wert $= J$ einzusetzen ist, so ergibt sich

$$+\int_{x=0}^{x=d} \frac{dJ}{J} = -\int_{x=0}^{x=d} k\,dx,$$

daraus

$$\ln J_d - \ln J_0 = -kd,$$

$$\ln \frac{J_d}{J_0} = -kd; \qquad \frac{J_d}{J_0} = e^{-kd}; \qquad J_d = J_0 e^{-kd}.$$

J_0 ist dann die Intensität des einfallenden, J die des durchgehenden Lichtes, d die Dicke der durchstrahlten Schicht, e die Basis der natürlichen Logarithmen. Je größer k, um so geringer braucht die Schichtdicke d zu sein, damit die Intensität des eindringenden Lichtes um einen bestimmten Bruchteil abnimmt.

k heißt Absorptionskonstante und ist gleich dem reziproken Werte des Weges, auf dem die Intensität auf den $e$ten Teil geschwächt wird.

In der Praxis verwendet man nach dem Vorgang von Bunsen und Roscoe das Absorptionsgesetz meist in der Form:

$$J_d = J_0 \cdot 10^{-\alpha d}.$$

Hierin heißt dann α auch die „Absorptionskonstante", bedeutet jetzt aber den reziproken Wert der Schichtdicke d, für die J_d auf den 10ten Teil von J_0 gesunken ist, denn dann gilt

$$\frac{J_d}{J_0} = 10^{-1} = 10^{-\alpha d},$$

woraus sich $\alpha = \frac{1}{d}$ ergibt.

Läßt man nun die Schichtdicke unverändert und ändert statt dessen die Konzentration der Lösung, so kann man nach Beer die Annahme machen, daß die Schwächung des eintretenden Lichtes in jedem Schichtelement der Intensität J und der Konzentration c proportional ist.

Nimmt man Lösungen von der Konzentration c_1 und c_2 und ermittelt, daß bei den Schichtdicken d_1 für c_1 und d_2 für c_2 die Lichtschwächung, welche in dem Verhältnis J/J_0 ausgedrückt ist, die gleiche ist, so ergibt sich $c_1 d_1 = c_2 d_2$. Die Schichtdicken müssen umgekehrt proportional den Konzentrationen sein, damit die Lösungen gleich stark absorbieren (Beersches Gesetz).

Die Gültigkeit dieses Gesetzes muß im einzelnen Fall durch den Versuch bewiesen werden. Sie versagt, wenn das Lösungsmittel mit dem zu untersuchenden Stoff chemisch in Reaktion tritt. Übrigens ist noch der Einfluß der Temperatur auszuschalten. Berücksichtigt man auch die Konzentration, so erhält man aus dem Ansatz

$$dJ = -kcJdx$$

genau wie oben durch Integration und Umformung die Lambert-Beersche Formel

$$J_d = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d},$$

wo c die Konzentration in Grammolen pro Liter ist und ε dann als die molare Absorptionskonstante bezeichnet wird.

Zur Bestimmung der Absorptionskonstante, die nach dem Lambert-Beerschen Gesetz sich mit

$$J = \frac{1}{c} \log_{10} \frac{J_0}{J_d}$$

ergibt, hat man außer der Kenntnis von Schichtdicke und Konzentration das Verhältnis J_0/J_d nötig, d. h. das Verhältnis der Intensitäten der auf die Schicht auffallenden Welle und der durch die Schicht hindurchgelassenen Welle. Für die Bestimmung dieses Verhältnisses kommen alle spektralphotometrischen Methoden in Betracht. Die wesentlichen Grundzüge dieser Methoden sind die folgenden: Zwei von ein und derselben Lichtquelle ausgehende Strahlenbündel beleuchten zwei im Photometer nebeneinanderliegende Flächen. Durch geeignete Schwächungsvorrichtungen (Rauchglaskeile, Polarisationsvorrichtungen) kann vollkommen gleiche Beleuchtung der nebeneinanderliegenden Felder erzielt werden. Läßt man das eine Strahlenbündel durch die Lösung des zu untersuchenden Stoffes, das andere durch das Lösungsmittel allein gehen, so werden die beiden Felder nicht mehr gleich hell erscheinen. Erst wenn die Schwächungseinrichtungen in geeigneter Weise eingestellt werden, läßt sich dieses wieder erreichen. Die in beiden Fällen der Abgleichung abzulesenden Einstellungen des Apparates lassen im allgemeinen leicht das Intensitätsverhältnis ermitteln. Da es auf die Wellenlängen-Abhängigkeit der Absorptionskonstanten wesentlich ankommt, müssen diese Photometer so eingerichtet sein, daß die Photometrie eines kleinen Spektralbereiches möglich ist, deshalb sind sie mit einem Spektralapparat kombiniert (Spektralphotometer). Für das unsichtbare Spektralgebiet kann die Untersuchung durch Ver-

wendung der photographischen Platte und die Methoden der photographischen Spektralphotometrie durchgeführt werden.

Die ursprünglich von Hartley-Baly[1] ausgearbeitete Methode, welche mehr qualitativen Wert hat, liefert für die verschiedenen Schichtdicken nur angenäherte Werte, welche sich nach dem Beerschen Gesetz auf eine bestimmte Konzentration umrechnen lassen. Je geringer die Schichtdicke ist, um gerade noch Absorption zu erkennen, um so stärker ist die Absorption an dem betreffenden Punkt des Spektrums. Für die Ausführung der Messung bedient man sich eines Spektralapparates. Man erhält bei Anwendung weißen Lichtes dann das bekannte kontinuierliche Spektrum. Durch eine angebrachte Skala kann man die Lage der einzelnen Spektralgebiete bestimmen. Bessere Ergebnisse erzielt man durch Verwendung von Spektrographen, bei welchen photographische Aufnahmen der absorbierenden Schicht gemacht werden. Man eicht die Spektralaufnahme mit Spektrallinien bekannter Wellenlängen.

Um verschiedene Schichtdicken herstellen zu können, benutzt man ein Gefäß aus zwei ineinanderschiebbaren, mit Glas- oder Quarzplatten verschließbaren Glas- bzw. Quarzröhren und Vorratsbehälter, die ohne weiteres verschiedene Schichtdicken herzustellen gestatten.

Als Lichtquelle wird Auer- oder Nernstlicht oder neuerdings auch das Licht von Spezialnitralampen verwandt; diese letztere Lichtquelle hat den Vorzug, neben einem kontinuierlichen Spektrum außerordentlich konstantes Licht zu liefern. Im Ultraviolett wurde früher fast ausschließlich der Eisenlichtbogen oder Unterwasserfunken benutzt, heute hingegen hat man in dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum auch für das ultraviolette Gebiet eine außerordentlich konstante Lichtquelle, welche neben dem Vorzug des Kontinuums dadurch ausgezeichnet ist, daß ihre Intensität nach dem kurzwelligen Ende zu nur sehr langsam abnimmt und sich bis etwa 2100 Å ausdehnt. Für photographische Messungen muß die Belichtungszeit in Vorversuchen ermittelt werden[2].

Zur graphischen Darstellung nach Hartley (Abb. 2 und 3) verwendet man nun ein Koordinatensystem, in welchem man als Abszissen die Wellenzahlen pro mm, von Hartley „Schwingungszahlen“ genannt, für die Grenzen der Absorption aufträgt, als Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken in mm bezogen auf die verdünnteste Lösung. Man wählt die Logarithmen, um auf engeren Raum ein möglichst großes Gebiet von Schichtdicken übersehen zu können. Jeder Punkt, an welchem in der Kurve ein Ab- und Wiederaufsteigen derselben eintritt, ist ein solcher, an welchem für das benachbarte Gebiet die stärkste Absorption vorhanden ist, hier liegt also ein Absorptionsstreifen. Aus der mehr oder minder großen Steilheit des Ab- und Aufstieges der Kurve läßt sich schließen, ob das Band scharf oder verwaschen ist.

Der Nachteil der Methode von Hartley-Baly ist, daß sie nur Ergebnisse liefert, die mehr qualitativen Wert besitzen, weil diese

[1] Hartley: J. chem. Soc. Lond. 47, 685 (1885). — [2] Die Methoden können zur Farbstoffanalyse Verwendung finden. Vgl. J. Formánek und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe. Berlin: Julius Springer 1908—1927.

Untersuchung, wie J. Bielecki und V. Henri[1] anführen, gewöhnlich mit Eisenbogen oder Eisenfunken vorgenommen wird, d. h. mit einer Lichtquelle, welche von der Schwingungszahl 4300 ab nach Ultraviolett zu sehr schwache Linien enthält. Dabei wird oft noch die Dicke der Schicht zu groß genommen, so daß das schwache ultraviolette Ende des Spektrums durch das Lösungsmittel allein noch mehr abgeschwächt wird. Daraus entsteht die Täuschung, als ob die Absorption da stärker wäre, wo sie im Gegenteil immer mehr sinkt. Zur Behebung dieses Übelstandes wird man daher mit Vorteil das obenerwähnte Wasserstoffkontinuum anwenden.

Konrad Schäfer weist ebenfalls darauf hin, daß die Unterschiede der Intensitäten der Emissionsspektra der Lichtquelle und der spezifischen Eigenschaften der Trockenplatten zu Fehlschlüssen Anlaß gegeben haben. Henri[1] bestimmt deshalb die Absorption nach folgender Weise: Er photographiert eine große Anzahl konstanter Eisencadmiumfunkenspektra bei bekannter Schichtdicke nach dem Durchgang durch den absorbierenden gelösten Stoff und bei wechselnder Expositionsdauer auf ein und derselben Platte neben solchen, welche nur das Lösungsmittel bei verschiedener Schichtdicke durchdrungen haben. Auf der photographischen Platte werden sodann Punkte gleicher Schwärzung verglichen. Auf diese Weise gewinnt man quantitative Messungen die sich wesentlich von den Messungen der Hartleyschen Methode unterscheiden, wie die Kurvenbilder (Abb. 4 und 5) zeigen.

Abb. 2. Benzol (nach Baly) entnommen aus Ley.
7 Banden 1) 3691—3730 (r. Å) 2) 3820—3848 (r. Å) 3) 3915—3935 (r. Å) 4) 4005—4024 (r. Å) 5) 4103—4117 (r. Å) 6) 4204—4209 (r. Å) 7) 4266—4292 (r. Å)

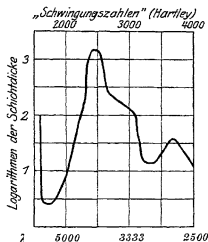



Abb. 3. Krystallviolett (entnommen aus W. Schlenk: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1677 (1914).

[1] Bielecki, Henri: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2819 (1912); **46**, 1304, 2596, 3627 (1913). — Henri: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3650 (1913) — Physik. Z. **14**, 515 (1913).

Ebenso hat Weigert[1] eine Methode — vorläufig nur für das sichtbare Spektralgebiet — ausgearbeitet, die das Absorptionsspektrum einer bekannten Substanz benutzt und die Wellenlänge aufsucht, bei welcher die unbekannte Substanz die gleiche Absorption zeigt. Sie ist daher im Gegensatz zu den vorher geschilderten als eine relative Methode zu bezeichnen.

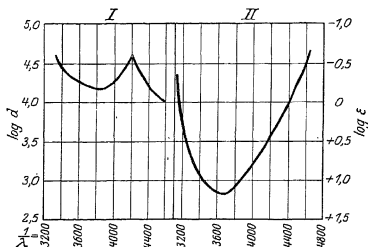



Abb. 4.

I. Durchlässigkeitskurve des Acetons nach Baly und Desch.

II. Richtige Durchlässigkeitskurve des Acetons nach J. Bielecki u. V. Henri: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3628 (1913).

Endlich haben v. Halban[2], Pohl[3] und Rosenberg[4] Methoden zur Messung der Lichtabsorption in Lösungen mit Hilfe photoelektrischer Zellen angegeben. Kuhn und Smakula[5] haben diese quantitative lichtelektrische Photometrie für die Aufdeckung ganz feiner Unterschiede in den Spektren, insbesondere für die Untersuchung der Carotinoide verwandt. Es wird ein Doppelmonochromator mit Flintglasprismen benutzt. Lichtquelle ist eine Nernstlampe oder Quecksilberlicht, der lichtelektrische Strom entsteht in einer Kaliumzelle und wird mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Die Messungen erfolgen von 5 zu 5 mμ. Die Absorptionskonstante ist

$$k = \frac{2{,}30}{c \cdot d} \log_{10} \frac{J_0}{J_d},$$

wo c die Konzentration (Mol/Liter) und d die Dicke der Cuvette (cm) ist. Bei derartigen Messungen ist auf monochromatische Reinheit der Lichtquelle zu achten.

Abb. 5. Maximum bei λ = 2706. Aceton nach J. Bielecki und V. Henri: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3635 (1913).

Die Beziehungen zwischen farbigen Verbindungen und Textilfasern. Das Verhalten farbiger, in Wasser gelöster Verbindungen gegen Faserstoffe jeder Art ist einmal bedingt durch die Eigenschaften der Faser selbst. Man unterscheidet tierische und pflanzliche Fasern.

[1] Weigert: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1496 (1914). — [2] v. Halban, Geigel: Z. physik. Chem. **96**, 214 (1920). — [3] Pohl: Naturwiss. **15**, 433 (1927). — [4] Rosenberg: Naturwiss. **9**, 359 (1921). Vergleich einiger lichtelektrischer Methoden: Valentiner, Rössiger: Physik. Ber. **7**, 602 (1926). — [5] Kuhn, Smakula: Hoppe-Seylers Z. **197**, 161 (1931).

Zu den tierischen gehören Seide, Wolle und Leder, zu den pflanzlichen Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Ramie, Holz, Papier und künstliche Fasern wie die Kunstseiden. Die tierischen Fasern sind Eiweißverbindungen, welche die Eigenschaften von Aminosäuren zeigen, also amphoteren Charakter besitzen. Die pflanzlichen Fasern bestehen aus Cellulose, über deren Konstitution man heute zu bestimmten Vorstellungen gelangt ist. Danach besteht die Cellulose aus einem Bündel von parallel gerichteten Glucoseketten (Hauptvalenzketten), die ihrerseits sich wieder aus einer Anzahl von Glucoseresten zusammensetzen. In der Faserrichtung sind die einzelnen Glucosereste durch chemische glucosidische Bindungen miteinander verbunden; die zwischen den einzelnen Glucoseketten wirksamen Kräfte sind Nebenvalenzen bzw. van der Waalssche Kräfte. Die färberischen Eigenschaften der tierischen Faser sind untereinander sehr ähnlich, wenn auch Abweichungen gradueller Art bestehen. Stärker sind die Unterschiede der Anfärbbarkeit durch verschiedene Farbstoffgruppen bei den cellulosehaltigen Fasern. — Verändert man aber die Fasern durch chemische Eingriffe, so treten erhebliche Änderungen im färberischen Verhalten auf je nach Stärke und Art des Eingriffes. So färbt sich z. B. mercerisierte Baumwolle (d. i. mit Natronlauge behandelte) viel stärker an als unbehandelte.

Von den künstlichen Fasern kommt in erster Linie die Kunstseide in Betracht. Man unterscheidet 4 Arten: Viscose- und Kupferseide — vielfach mit dem Sammelnamen regenerierte Cellulose bezeichnet — sind Erzeugnisse, bei welchen die Cellulose zuerst durch chemische Einwirkung in Form neuer Verbindungen zu kolloider Lösung gebracht wird; durch Auspressen dieser Lösung durch feine Düsen bei folgender Koagulation erzeugt man einen Faden, welcher durch Fällbäder erhärtet wird. Diese Kunstseiden verhalten sich der natürlichen pflanzlichen Faser sehr ähnlich. Die Nitroseide, bei welcher durch Herstellung eines Cellulosenitrates die für das Verspinnen notwendige Löslichkeit hergestellt wird, und wo nach der Fadenbildung ein Denitrierungsvorgang notwendig ist, nähert sich in ihrem färberischen Verhalten etwas der tierischen Faser. Eine Sonderstellung nimmt die Cellulose-Acetatseide ein. Sie besteht aus mit Essigsäure veresterter Cellulose und bedarf besonderer Färbemethoden.

Als Grundregel ist anzusehen, daß die tierische Faser gegen Säuren verhältnismäßig unempfindlich, gegen Alkali empfindlich ist, die pflanzliche Faser zeigt entgegengesetztes Verhalten.

Betrachtet man die Faserstoffe nach ihrem färberischen Verhalten, so ergibt sich folgende Einteilung:

1. Basische Farbstoffe. 2. Saure Farbstoffe. 3. Substantive Farbstoffe. 4. Beizenfarbstoffe. 5. Entwicklungsfarbstoffe. 6. Schwefelfarbstoffe. 7. Küpenfarbstoffe.

Basische Farbstoffe, das sind Salze von Farbstoffbasen mit meist Mineralsäuren (der basische Anteil enthält den Farbstoff), färben die tierische Faser unmittelbar an, die pflanzliche erst nach einer Vorbeize, einer Behandlung der Faser mit Metallsalzen oder Gerbstoffen auch solchen künstlicher Art (z. B. Katanol). Viscose-Kunstseide wird durch einige basische Farbstoffe unmittelbar angefärbt.

Saure Farbstoffe, das sind Salze von Farbstoffsäuren (der saure Anteil enthält den Farbstoff), meist Natriumsalze, färben die tierische Faser im sauren Bade unmittelbar an, die pflanzliche so gering, daß eine Verwendung dieser Farbstoffklasse für die letztere Faser nicht möglich ist.

Substantive Farbstoffe (auch Direktfarbstoffe, Salzfarbstoffe genannt) sind saure Farbstoffe bestimmter Konstitution, deren Gruppenmerkmal darin besteht, daß sie als Alkalisalze die pflanzliche Faser im neutralen oder schwach alkalischen Bade unmittelbar ohne Vorbeize anfärben. Die tierische Faser wird von ihnen fast immer angefärbt, so daß sie auch für Mischgewebe, wie Halbseide, Halbwolle, Kunstseide-Wolle usf., Verwendung finden können.

Beizenfarbstoffe sind Farbstoffe, bei welchen die Erzeugung einer Komplexverbindung mit der Beize möglich ist (s. später bei der Theorie der Färbung), sie färben alle Fasern nur nach Vorbeize an. Eine Abart ist die nachträgliche Befestigung geeigneter saurer Farbstoffe auf der tierischen Faser mittels nachträglicher Beizung. Auch bei substantiven Farbstoffen wird vielfach eine nachträgliche Behandlung der Färbung auf der Faser mit Metallsalzen zur Verbesserung der Echtheit, allerdings nicht mit dem gleichen Erfolge wie bei der tierischen Faser, vorgenommen.

Entwicklungsfarbstoffe sind solche, bei welchen die Erzeugung des Farbstoffes auf der Faser geschieht. Man behandelt die Faser nacheinander mit den einzelnen Komponenten, aus welchen der Farbstoff entstehen soll. Das Verfahren kommt in größtem Maßstabe für die pflanzliche Faser in Betracht (Naphthol AS, Anilinschwarz).

Schwefelfarbstoffe sind wasserunlösliche Farbstoffe, welche durch Behandlung organischer Verbindungen mit Schwefel entstehen (daher der Name) und deren gemeinsames Verhalten darin besteht, daß sie fast immer durch Behandlung mit Schwefelnatriumlösung im Färbebad durch Reduktion löslich werden. Das Reduktionsprodukt zieht auf die Faser auf und der Farbstoff wird durch den Sauerstoff der Luft auf der Faser wieder abgeschieden. Die Schwefelfarbstoffe kommen nur für die pflanzliche Faser in Betracht.

Küpenfarbstoffe sind wasserunlösliche farbige Verbindungen, welche durch einen Reduktionsvorgang mittels Hydrosulfit in eine wasserlösliche Verbindung übergehen, die Lösung heißt Küpe. Diese Verbindung muß Verwandtschaft zur Faser haben, so daß sie auf der Faser aufzieht; der Sauerstoff der Luft oxydiert dann diese Leukoverbindung (von λευκός = farblos) auf der Faser zu der ursprünglichen farbigen Verbindung. Das Verfahren findet in immer steigendem Maße für die pflanzliche, aber auch für die tierische Faser Anwendung. Indigosolfarbstoffe sind Estersalze dieser Leukoverbindungen, welche in dieser Form wasserlöslich sind und auf die Faser aufziehen. Die Abspaltung der Estergruppe und Oxydation zum Farbstoff vollzieht sich auf der Faser mit Hilfe von Verseifungs- und Oxydationsmitteln.

Über den Färbevorgang (Theorie des Färbens[1]) haben sich heute aus der Fülle der Arbeiten bestimmte Vorstellungen ergeben, welche

[1] Vgl. z. B. Kurt H. Meyer: Zur Chemie und Physik der Färbevorgänge. Naturwiss. **15**, 129 (1927); Melliands Textilberichte **6**, 737 (1925); **7**, 29, 605

zwar für die verschiedenen Fasern keinen einheitlichen Gesichtspunkt zulassen, aber doch eine brauchbare Erklärung geben. Jedoch ist man in der Praxis auf ein Ausprobieren der Farbstoffe in den einzelnen Klassen angewiesen. Es kommen als Kräfte, welche bei dem Färbevorgang wirksam sind, in Frage:

1. chemische Kräfte, wie sie etwa bei einer Salzbildung in Betracht zu ziehen sind;

2. van der Waalssche Kräfte. Diese können in Erscheinung treten einmal bei Adsorptionsvorgängen. Unter Adsorption versteht man die Aufnahme eines in Lösung befindlichen Stoffes an der Oberfläche eines festen Stoffes (feste Phase). Als zweite Möglichkeit kommt feste Lösung in Frage, d. i. molekulare Durchdringung des festen Stoffes durch den gelösten Stoff (Farbstoff).

Für die bei Wolle so wichtige Färbung mit sauren Farbstoffen kann man sich auf die Tatsache stützen, daß Wolle Säuren, also auch die Farbstoffsäuren, im Verhältnis der Äquivalentgewichte aufnimmt. Dies legt die Annahme nahe, daß es sich hier um eine chemische Bindung handelt. Der strukturelle Aufbau der Faser gestattet die völlige Durchdringung mit der Lösung, und damit sind gute Reaktionsbedingungen für die Umsetzung gegeben. Es ist aber zu beachten, daß es sich um eine Reaktion zwischen schwacher Base und stärkeren Säuren handelt. — Für Seide liegen die Verhältnisse ähnlich; ihr Säurebindungsvermögen beträgt etwa ein Drittel bis ein Viertel von dem der Wolle. Man kann daher bei der tierischen Faser von einer chemischen Bindung, einer Salzbildung durch zwischenatomare Kräfte sprechen. Ob daneben zwischenmolekulare Kräfte wirksam sind, hat sich bis jetzt weder bejahen noch völlig ausschließen lassen.

Bei der Färbung von basischen Farbstoffen auf tierischer Faser liegen die Verhältnisse ähnlich, hier wird chemische Bindung zwischen der Farbstoffbase mit Carboxylgruppen der Faser zu erwarten sein.

Für die Erklärung der zweiten wichtigen Färbemethode bei der tierischen Faser, insbesondere bei der Wolle, nämlich der Beizenfärbung (Vorbeize und Ausfärbung mit schwer oder leicht wasserlöslichen Farbstoffen bzw. Färben mit sauren Farbstoffen und folgende Nachchromierung, letzteres das wichtigere Verfahren) ist eine Untersuchung von A. Werner[1] entscheidend gewesen.

Aufbauend auf eine Arbeit von L. Tschugaeff[2] hat er die Feststellung gemacht, daß innere Komplexsalze etwa von der Konstitution des Glykokollkupfers:

$CH_2—NH_2$ $NH_2—CH_2$

welche also nicht oder nur schwer ionisierbar sind, einerseits große Beständigkeit, andererseits je nach der Natur der koordinativ verketteten Gruppen verschiedene Farbe zeigen, ferner durch Schwer-

(1926); **8**, 781 (1927); **9**, 573 (1928). — Haller: Kolloid-Z. **20**, 127 (1917); **22**, 113 (1918). — Haller, Nowak: Kolloidchem. Beih. **13**, 61 (1920). — Haller, Eckardt: Ebenda **30**, 249 (1929). — Auerbach: Melliands Textilber. **8**, 160 (1927). — Haller: Lehnes Färber-Ztg **1914**, 301; Z. Textilind. **25**, 402 (1922). — Ruggli: Melliands Textilber. **10**, 1536 (1929).

[1] Werner: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1062 (1908). — [2] Tschugaeff: J. prakt. Chem. (2) **75**, 153 (1907).

löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind. War diese Auffassung richtig, dann mußten alle organischen Verbindungsklassen die innere Komplexsalze bilden können, auch beizenziehende Eigenschaften haben, wenn sie auch natürlich keine technisch wertvollen Farbstoffe sind. Tatsächlich hat Werner dies an einer Reihe von Beispielen bewiesen; beizenziehende Farbstoffe sind daher konstitutionell dadurch gekennzeichnet, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Komplexsalz[1] entstehen kann.

Bei der Beizenfärbung mit tierischen Fasern dürfte es sich also um eine Salzbildung zwischen den Komponenten Faser, Beize und Farbstoff handeln, wobei der amphotere Charakter der Faser eine Rolle spielen könnte.

Bei der Färbung von pflanzlichen Fasern (einschließlich der Kunstseide, soweit es sich um regenerierte Cellulose, also Kupfer- und Viscoseseide handelt) mit substantiven Farbstoffen scheint chemische Bindung mit Rücksicht auf die Konstitution der Cellulose unwahrscheinlich. Hier dürften vorwiegend Adsorptionsvorgänge wirksam sein. Um eine Erklärung dafür zu bieten, warum der an und für sich umkehrbare Adsorptionsvorgang trotzdem echte, also gegen äußere Einflüsse wie Wäsche usf. widerstandsfähige Färbungen gestattet, ist die Annahme gerechtfertigt, daß auf der Faser mit dem Farbstoff Veränderungen vor sich gehen. Diese können darin bestehen, daß der Dispersitätsgrad der Farbstofflösung im Capillarsystem der Faser verkleinert wird und die so entstehenden Koagulate infolge ihrer Größe das Capillarsystem nicht mehr verlassen können. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß viele substantive Farbstoffe kolloide Lösungen bilden und daß weiterhin die Salzkonzentration für den Färbevorgang von Bedeutung ist. Bekanntlich spielt ja auch in kolloiden Lösungen die Elektrolytkonzentration eine entscheidende Rolle für die Beständigkeit solcher Lösungen.

Über die Färbevorgänge mit Schwefel- und Küpenfarbstoffen läßt sich wohl die Annahme machen, daß das Reduktionsprodukt an oder in der Faser adsorbiert und der auf der Faser durch den Sauerstoff der Luft ausgeschiedene wasserunlösliche Farbstoff dort in feinster Verteilung haftet. Für die Wollküpenfärbungen dürfte die gleiche Annahme sich rechtfertigen.

Auch bei den Entwicklungsfarbstoffen, welche im wesentlichen für pflanzliche Fasern in Betracht kommen, scheint die Annahme zwingend, daß eine Komponente, z. B. bei Naphthol AS-Färbungen die Kupplungskomponente, Substantivität zeigen muß, also auf der Faser haftet, die zweite Komponente geht dann mit der ersten chemische Bindung ein. Auch hier spielen wohl Adsorptionsvorgänge eine Rolle.

Was die Beizenfärbung auf Baumwolle betrifft, so dürfte die Beize von der Faser adsorbiert werden und dann in der Grenzfläche mit dem Farbstoff chemisch reagieren.

[1] Vgl. auch hierzu die Arbeiten von Pfeiffer: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2653 (1911). — Liebigs Ann. **398**, 137 (1913).

Bei der Anfärbung von Acetatseide hat man vielfach die Oberfläche des Materials vorsichtig mit verseifenden Mitteln behandelt und die Cellulose regeneriert, es dürften daher hier die gleichen Vorgänge anzunehmen sein wie bei den Kunstseiden. Die neuerdings viel geübte Methode, das Anfärben mit schwachen organischen Basen, und zwar aus einer Suspension solcher Stoffe, scheint ein Vorgang der Adsorption oder fester Lösung zu sein, der nur bei der besonderen Struktur der Acetatseide möglich ist. Auffallend ist die Tatsache, daß alle in Essigester löslichen organischen Verbindungen Verwandtschaft zur Acetatseidenfaser zeigen.

Anwendung der Farbstoffe. *In der Färberei.* Die Färbungen werden in der Weise hergestellt, daß man auf das Gewicht der Faser (lose Wolle oder Baumwolle, Garn, Stückware usf.) berechnete Farbstoffmengen nimmt; so bedeutet eine 3proz. Färbung, daß 3 g Farbstoff auf 100 g Fasermaterial zur Anwendung gekommen sind. Es werden ferner Zusätze gegeben, so z. B. Säuren, um aus Farbstoffsalzen die Farbstoffsäuren freizumachen, ferner Salze, welche z. B. beschleunigend oder verzögernd auf das Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser wirken sollen. Die Art und Dauer des Erhitzens oder der Behandlung mit der Lösung wird nach der Erfahrung ermittelt. Man unterscheidet das Färben in stehender Flotte (Färbebad), wobei zwecks gleichmäßigen Anfärbens das Färbegut bewegt wird und das Färben in bewegter Flotte, wobei die Färbeflüssigkeit durch Pump- oder Injektorsysteme bewegt wird.

Im Zeugdruck. Der Zeugdruck bezweckt die Erzielung farbiger Muster auf Geweben, er kommt in erster Linie für Baumwolle und Kunstseide, aber auch für Wolle und Seide in Betracht. Man unterscheidet Hand- und Maschinendruck; bei ersterem wird die Druckfarbe, das ist mit Verdickungsmitteln und chemischen Zusätzen angeriebener Farbstoff, mittels eines das Muster enthaltenden Holzstockes, dem Model oder einer Schablone mit der Hand abschnittsweise auf das Gewebe gebracht; im Maschinendruck wird das Muster in Kupferwalzen eingeätzt, die mit der Druckfarbe bestrichen vor dem vorbeistreichenden Gewebe sich drehen.

In der Anstrichtechnik. Zum Zwecke dieser Verwendung werden die Farbstoffe auf anorganischen Stoffen „Substraten" niedergeschlagen, wobei einfache Adsorption eintreten kann oder auch chemische Umsetzung, z. B. Bildung unlöslicher Schwermetallsalze aus Farbstoffsäuren und Schwermetallverbindungen, endlich beide Vorgänge möglich sind. Die hierzu geeigneten Farbstoffe nennt man Pigmentfarbstoffe. Buch- und Steindruckfarben sind mit Öl angeriebene Farbstoffe.

Andere Verwendungszwecke. Die Farbstoffe finden noch Anwendung für Leder, insbesondere als Deckfarben für Leder (Pigmentfarbstoffe in Aufschlemmung wässeriger oder anderer Art), endlich zum Färben von Fellen, Holz, Papier, Knöpfen, Federn, Gräsern, Blumen, Seife, Lichtern, Schuhcreme, Tinte u. a. m. Auch auf die Anwendung in der Heilkunde[1] (Pathologie und Therapie) sei hingewiesen. Zum Färben

[1] E. Merck: Anilinfarben in der Therapie. Wiss. Abh. Nr 57.

von Nahrungsmitteln können sie ebenfalls dienen, vielfach bestehen hier gesetzliche Vorschriften[1].

Die Widerstandskraft der mit den Farbstoff erzeugten Färbungen gegen Luft, Licht, Wetter, Wind, Wäsche, Walke, Straßenstaub, Schweiß, Säure und Alkali usf. bezeichnet man als Echtheit. Man ermittelt die Echtheit nach erfahrungsmäßig festgestellten und den praktischen Ansprüchen nachgebildeten Methoden[2]. Häufig läßt sich aus der Konstitution des Farbstoffes eine Vorhersage machen, einheitliche umfassende Gesichtspunkte haben sich aber bis jetzt noch kaum erarbeiten lassen.

Von den Farbstoffabriken werden die Farbstoffe nach Echtheitsansprüchen eingeteilt. So unterscheidet man z. B. im Gebiete der sauren Farbstoffe für Wolle etwa die Klassen:

1. lichtechte, leicht egalisierende (d. h. gut und gleichmäßig aufziehende) Farbstoffe, z. B. Anthralanfarbstoffe (I.G.);

2. schweißechte, noch gut egalisierende, wasserechte Farbstoffe, die eine leichte Wäsche ertragen, z. B. Supraminfarbstoffe (I.G.), Eriosolidfarbstoffe (Gy), Xylenechtfarbstoffe (S), Fullacidfarbstoffe (Ciba);

3. Walkfarbstoffe, waschecht und eine Walke aushaltend. Die Walkechtheit sinkt mit der steigenden Anzahl saurer salzbildender Gruppen im Molekül, sie steigt mit der Molekülgröße des Farbstoffes und ist proportional der Schwerlöslichkeit des Farbstoffes, alles bei sonst ähnlicher Konstitution des Farbstoffes im Vergleich (z. B. Polarfarbstoffe [Gy]).

Über die Bezeichnung der Küpenfarbstoffe s. unter Anthrachinon-Küpenfarbstoffe.

Verwendung der Farbstoffe für photographische Zwecke. Sensibilisatoren und Desensibilisatoren. Die Grundsubstanz der photographischen Schicht, die Bromsilbergelatine bzw. Kollodium, ist nur für blaue und violette Strahlen (solche unterhalb 4800 Å) empfindlich. Zur Behebung dieses ältesten Übels der Photographie verwendet man Farbstoffe, sog. Sensibilisatoren[3] (H. W. Vogel 1873), mit welchen die photographische Schicht getränkt wird. Man unterscheidet Sensibilisatoren für grüne, gelbe und orange Strahlen (4800—6200 Å), die sog. orthochromatische Sensibilisierung, und solche für rote und infrarote Strahlen (6200—9100 Å). Panchromatische Sensibilisatoren sind solche, die für alle dem Auge sichtbaren Strahlen im Anschluß an die Eigenempfindlichkeit der photographischen Emulsion dienen.

Mit der Einführung dieser Sensibilisatoren ist die falsche Wiedergabe des Farbtons behoben, die Bedeutung für die neuzeitliche praktische und wissenschaftliche Photographie (Fliegerphotographie, spektro-

---

[1] Vgl. A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans: Handbuch für Lebensmittelchemie Bd. 1, S. 1040. Berlin: Julius Springer 1933. — [2] Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung von Färbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide, Viscose-Kunstseide und Acetatseide. Herausgegeben von der Echtheitskommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie des Vereins Deutscher Chemiker. 6. Ausgabe 1932. — [3] E. v. Angerer: Wissenschaftliche Photographie. Leipzig 1931. — J. M. Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie III, 3. Halle 1932. — Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie 8, 406 (1931). 2. Aufl.

skopische Aufnahmen, astronomische und atomtheoretische Forschung, Aufnahmen im Dunkeln und im roten Licht) ist groß.

Die Farbstoffe sensibilisieren für die Farbe, welche sie absorbieren, das Maximum der Sensibilisierung ist gegen das Maximum der Lichtabsorption um etwa 170—200 Å nach den langen Wellen verschoben. Der chemischen Natur nach sind es teils saure (z. B. Phthaleine), teils basische (Cyanine) Farbstoffe. Es gibt zwar in allen Farbstoffklassen solche Sensibilisatoren, jedoch ist die Bedeutung der Cyaninfarbstoffe überragend. Die neueren Sensibilisatoren haben alle eine Eigenschaft, die Lichtunechtheit der Farbstoffe, welche sie für färberische Zwecke unbrauchbar macht (Cyaninfarbstoffe). Den molekularen Mechanismus der Sensibilisierung erklärt J. Franck[1] auf Grund der Anschauungen der Quantentheorie folgendermaßen: „Der Farbstoff nimmt die Energie $h\nu$ des langwelligen Lichtes auf und gibt sie als mechanische Schwingungsenergie an das Bromsilbermolekül ab. Dieses kann dadurch geradeso wie durch die Wärmebewegung dissoziiert in Ag und Br gespalten werden."

Die Mengen Farbstoff, welche die wirksamste Sensibilisierung bewirken, sind äußerst gering (2—10 mg für Cyaninfarbstoffe pro kg Emulsion). Ein Überschuß setzt die Allgemeinempfindlichkeit der Platte, meist auch die Farbenempfindlichkeit wieder herab. Die praktische Ausführung der Sensibilisierung geschieht so, daß man der Emulsion vor dem Wässern den Sensibilisator in Lösung (z. B. 1 : 1000) zufügt[2] oder durch Baden einer Trockenplatte in einer Lösung des Sensibilisators. Derartige Badeplatten besitzen zwar eine wesentlich höhere Empfindlichkeit, sind aber nur kurze Zeit (einige Tage) haltbar.

Im Gegensatz hierzu gelingt es, die Lichtempfindlichkeit der photographischen Schicht nach der Belichtung und vor der Entwicklung des Bildes durch Behandlung mit Farbstoffen so herabzusetzen, daß die Entwicklung bei gelbem oder hellrotem Licht erfolgen kann (Lüppo-Cramer). Derartige Farbstoffe nennt man Desensibilisatoren[3]. Hierzu sind geeignet die Farbstoffe der Safraninreihe (E. König) und diejenigen der Pinacryptolklasse.

Die Farbstoffindustrie. Die ersten künstlichen Farbstoffe wurden in England von Perkin & Sons, Greenford Green bei London (Perkins Mauvein) 1857 und in Frankreich von Renard frères & Frank in Lyon (Fuchsin) 1859 fabriziert und in den Handel gebracht. Die Gründung der deutschen Fabriken fällt in die Jahre um 1860. Die Entdeckungen und Erfindungen auf dem Gebiete der Farbstoffchemie sind aber fast ausschließlich nicht nur von deutschen Forschern geleistet, sondern auch von den deutschen Teerfarbstoffabriken ausgebeutet worden. Die Gründe, weshalb bis vor dem Weltkriege die deutsche Teerfarbstoffindustrie eine unbestrittene Machtstellung am Weltmarkt einnahm, liegen

[1] Franck: Z. Physik **9**, 259 (1922). — [2] Neue Sensibilisatoren für Infrarot (Eastman Kodak Co.) mit einem Maximum bei 9400 Å und einem Sensibilisierungsvermögen bis 12000 Å (Xenocyanin) besitzen eine so geringe Haltbarkeit, daß solche Platten in Europa nicht erhältlich sind. Phot. Ind. **30**, 482 (1932). — [3] Über den chemischen Reaktionsmechanismus, dem die Sensibilisatoren und Desensibilisatoren unterliegen, vgl. Kuhn, Winterstein: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1737 (1932).

darin, daß die chemische Forschung in Deutschland rechtzeitig die wissenschaftliche Bearbeitung der Chemie der Farbstoffe in Angriff nahm und sich durch eine enge Verbindung zu den Fabriken, welche in großzügigster Weise für wissenschaftliche Arbeitsstätten im eigenen Hause sorgten, stets neue Befruchtung zuführte und heute noch zuführt. Bleibt auch manche wertvolle Einzelheit, die in den Fabriken gefunden wird, unveröffentlicht, so ist doch jede Bedeutung besitzende Entdeckung im Verein mit Forschern von Ruf aufgeklärt und in ihrem Wesen erfaßt worden. Der Vorsprung, welcher auf diese Weise erzielt worden ist, ward durch eine glänzende Fabriksgliederung und eine kaufmännische Vertretung gesichert, welche ihre Fäden über die ganze Welt spann.

Nicht wenig hat zu diesen Erfolgen aber auch die zweckmäßige deutsche Patentgesetzgebung beigetragen, welche für chemische Erzeugnisse nur ein Verfahrens-, kein Stoffpatent kennt, so daß nicht durch einen engherzigen Schutz auf einen Stoff die ganze Forschung auf Verbesserung von Darstellungsmethoden lahmgelegt ist. Die wichtigsten deutschen Fabriken[1] waren vor dem Zusammenschluß:

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin . . . . (A)
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. . . . (B)
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Oehler in Offenbach a. M., Hauptsitz Frankfurt a. M. . . . . (Gr-E)
Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer in Ürdingen a. Rh. . (t-M)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen a. Rh. (By)
Farbwerk Mühlheim a. M. vorm. A. Leonhard & Co. in Mühlheim a. M. . . . . (L)
Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Hoechst a. M. . (M)
Kalle & Co., A.-G., in Biebrich a. Rh. . . . . (K)
Leopold Cassella und Co., G. m. b. H., in Frankfurt a. M. . . . (C)

Heute sind diese Fabriken in der I.G. Farbenindustrie A.G. in Frankfurt a. M. (I.G.) aufgegangen. Farbstoffe werden in Höchst a. M., Leverkusen a. Rh., Mainkur, Ludwigshafen a. Rh. und Wolfen hergestellt.

In der Schweiz niedergelassen sind:

Anilin- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel . (Gy)
Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. . . . . (S)
Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co. in Basel . . . . . . (DH)
Gesellschaft für chemische Industrie, A.-G., in Basel . . . . . (Ciba)
In England u. a.: Imperial Chemical Industries Ltd. in London (I.C.I.)
In Frankreich u. a.: Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord réunies, Etablissements Kuhlmann in Paris . . . . (Ku)
In Amerika u. a.: General Aniline Works in New York (Zweigniederlassung der I.G. Farbenindustrie). — du Pont de Nemours & Co, Wilmington (d. P.). — Newport Chemical Works, Passaic, New Jersey. — National Aniline and Chemical Co, New York.

Auch in anderen Ländern sind Farbstoffabriken gegründet worden, die deutsche, schweizerische, englische und französische, italienische, spanische und polnische Industrie haben sich über Wettbewerb und Märkte verständigt[2].

---

[1] Umfassende Zusammenstellung aller Fabriken in Schultz: Farbstofftabellen. 7. Aufl., **1**, IX ff. Berlin 1931. — [2] Chem.-Ztg **57**, 368 (1933).

Die in Einklammerung angegebenen Zeichen werden des weiteren abkürzungsweise verwandt.

Die Farbstoffe werden im Handel in einer Fabrikmarke geliefert, welche sich stets gleichbleibt, so daß der Färber mit gleichen Mengen immer gleiche Farbtöne erzielt. Dies wird dadurch erreicht, daß bei der Darstellung stärker ausfallende Erzeugnisse mit Zusätzen (Kochsalz, Glaubersalz) abgeschwächt, schwächere mit stärkeren Erzeugnissen aufgebessert werden. Die Buchstabenbezeichnungen hinter dem Farbstoffnamen nehmen häufig auf den Farbton Bezug, so bedeutet Blau R, 2 R, 3 R . . . rotstichige Blaus, G. ist die Abkürzung für gelbstichig, B. für blaustichig. Die Bezeichnung W. deutet auf Wollfarbstoffe, H. W. auf Halbwollfarbstoffe, S. auf das Vorhandensein einer Sulfogruppe oder einer Bisulfitverbindung.

An technischer Bedeutung haben die basischen Farbstoffe infolge höherer Ansprüche an Licht- und Waschechtheit trotz klarer und lebhafter Farbtöne sehr verloren. Groß ist das Bedürfnis nach sauren Wollfarbstoffen, insbesondere den sogenannten Chromierfarbstoffen (Nachbehandlung auf der Faser) und nach Baumwolle unmittelbar anfärbenden Azo- und Schwefelfarbstoffen, welche für viele Verwendungszwecke genügend Echtheit besitzen. Die Naphthol AS-Klasse hat die Beizenfarbstoffe für Baumwolle neuerdings ziemlich verdrängt, die Küpenfarbstoffe für Baumwolle (Indanthrenklasse) haben trotz der höheren Preise mehr und mehr an Bedeutung gewonnen.

Der Verkaufswert der jährlichen Erzeugung an Farbstoffen in der Welt dürfte bei etwa 700 Millionen Mark liegen.

Besonderer Teil.

Nitrofarbstoffe.

Konstitution und Bedeutung. Die Einführung der Nitrogruppe in den Benzolkern verschiebt die Absorption nach dem sichtbaren Teil des Spektrums. Das farblose Benzol geht in das schwach gelbe Nitrobenzol über, 1-Nitronaphthalin ist gelb; aber erst mit dem Eintritt auxochromer Gruppen in das Molekül gelangt man zu färberisch brauchbaren Verbindungen, und zwar finden solche nitrierte Phenole, welche die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in o-Stellung angeordnet haben, als Farbstoffe Anwendung.

Die naheliegende Annahme, daß den o-Nitrophenolen die tautomere Konstitution (I) zukomme, ist nicht unbedingt zwingend, wenn auch Hantzsch[1] aus Silbersalzen der Nitrophenole mit Halogenalkylen in geringer Menge sehr leicht dissoziierbare Äther erhielt, welche im Gegensatz zu den Isomeren farbig waren.

O
=N(O)(OH)
(I)

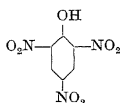
Die technische Bedeutung der ganzen Farbstoffgruppe liegt in den rein gelben Färbungen, wobei man allerdings den Nachteil mit in den Kauf nehmen muß, daß fast alle Nitrofarbstoffe auf der tierischen Faser nur sehr geringe Echtheit besitzen. Durch

[1] Hantzsch, Gorke: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1073 (1906). — Hantzsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 330 (1907). — Hantzsch, Voigt: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 85 (1912).

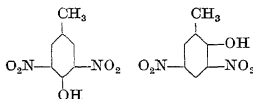
das Licht scheint allmählich eine Reduktion der Nitrogruppe zur Azoxy- $-N=N-$ (mit $=O$ am N) oder zur Azogruppe $-N=N-$ einzutreten, was zur Bräunung der Färbung[1] führt.

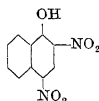
Einzelne Farbstoffe. 2-4-6-Trinitrophenol (Pikrinsäure). Die Pikrinsäure ist der am frühesten angewandte, künstliche organische Farbstoff, 1771 von Woulfe aus Indigo durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten. 1842 erkannte Laurent ihre Konstitution und gewann sie aus Phenol. Eine bessere Bildungsweise wurde in der Einwirkung von Salpetersäure auf o- und p-Phenolsulfosäure gefunden, welche die Sulfogruppe und die entsprechenden Wasserstoffatome bei der Einwirkung von Salpetersäure gegen die Nitrogruppe leichter austauschen als das Phenol die Wasserstoffatome.

OH, O_2N, NO_2, NO_2

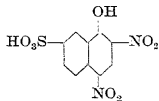
$$C_6H_4(OH)(SO_3H) + 3\,HNO_3 = C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + H_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Die Verwendung der Pikrinsäure als saurer Woll- und Seidenfarbstoff hat wegen der schlechten Licht- und Waschechtheit der Färbungen sehr nachgelassen. Sie ist als Zwischenprodukt für Pikraminsäure wichtig.

Viktoriaorange (Safransurrogat) ist ein Gemisch von Alkalisalzen von Dinitro-o-kresol und Dinitro-p-kresol, entstanden durch Behandlung rohen Kresols mit Salpetersäure. Der Farbstoff wurde zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt, ist aber seiner Giftigkeit halber heute verboten. Dagegen dient das Kaliumsalz der o-Verbindung als Mittel gegen Raupenschäden in Wäldern und den Hausschwamm (Antinonnin [By]).

CH_3, O_2N, NO_2, OH — CH_3, OH, O_2N, NO_2

Martiusgelb (Naphthylamingelb, Naphthalingelb, Anilingelb). Das 2-4-Dinitro-1-naphthol wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf 1-Diazonaphthalin erhalten, kann aber auch durch unmittelbares Nitrieren von 1-Naphthol gewonnen werden. Zur Vermeidung von Oxydationsvorgängen ist es vorteilhafter, zuerst das 1-Naphthol durch Einwirkung von Schwefelsäure in die 1-Naphthol-2-4-disulfosäure zu verwandeln und dann die Sulfogruppen gegen Nitrogruppen vermittels Salpetersäure auszutauschen. Der Farbstoff besitzt im Gegensatz zu der Pikrinsäure keinen bitteren Geschmack, ist aber giftig. Für die Anwendung in der Wollfärberei wirkt die schwere Löslichkeit hinderlich sowie die Eigenschaft, beim Erhitzen (Bügeln) von der gefärbten Faser zu sublimieren. Martiusgelb wird daher nur noch in der Halbwoll- und Halbseidenfärberei verwandt, da es beide Fasern gleichmäßig anfärbt.

OH, NO_2, NO_2

Naphtholgelb S (2-4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfosäure) (Caro 1879). Es unterscheidet sich von dem Martiusgelb kaum in seinem Farbton, sublimiert aber von der Faser nicht ab und ist ein viel benutzter

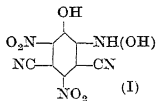
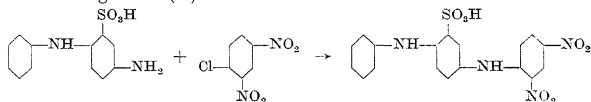
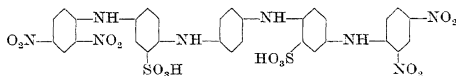
[1] Seyewetz, Mounier: C. r. Acad. Sci. Paris **185**, 1279 (1928).

Nitrofarbstoff für Wolle und Seide; es dient auch zum Färben von Nahrungsmitteln. Da eine unmittelbare Sulfurierung des Martiusgelb nicht durchführbar ist, läßt man die Einwirkung von Schwefelsäure auf 1-Naphthol solange andauern, bis drei Sulfogruppen, davon eine in den zweiten Kern (vorzugsweise in der Stellung 7), eingetreten sind und nitriert dann, wobei zwei Sulfogruppen ersetzt, die dritte in Stellung 7 erhalten bleibt.

Zu teuer sind isomere Dinitronaphthol-sulfosäuren aus 2-Naphthol-8-sulfosäure (Croceingelb) und aus 2-Naphthol-4-8-disulfosäuren. Dasselbe gilt auch von dem Tetranitro-1-naphthol (Heliochrysin, Sonnengold [M]). Weitere Nitrofarbstoffe, die vorübergehend zur Verwendung kamen, sind Palatinorange (B) (Tetranitro-4-4'-dioxydiphenyl), Salicylgelb (Nitro-brom-salicylsäure) und Aurantia (Hexanitrodiphenylamin) $HN\langle{}^{C_6H_2(NO_2)_3}_{C_6H_2(NO_2)_3}$ Von letzterem ist man wegen seiner hautreizenden Wirkung abgekommen.

Die Einwirkungsprodukte von Cyankali auf Nitro- und Dinitrophenole heißen Purpurate. Bei Dinitrophenolen (nur solche mit den Nitrogruppen in Metastellung zueinander reagieren) ist der Eintritt eines oder zweier Nitrilreste unter Reduktion einer Nitrogruppe zur Nitroso- oder Hydroxylamingruppe festgestellt worden.

Hierher gehört die Isopurpursäure, welche aus Pikrinsäure auf dem gleichen Wege entsteht und der die Konstitution (I) zuerteilt wird.

Das Ammoniaksalz war kurze Zeit als Granatbraun im Handel.

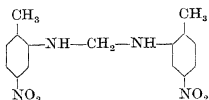
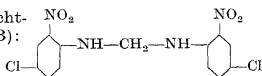
Gute Alkali- und Lichtechtheit und ebensolche Verwandtschaft zur Wollfaser zeigen gelbe bis braune Nitrofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Chlordinitro-benzol auf Amino- und Diaminodiphenyl- oder Phenylnaphthylamino-sulfosäuren entstehen, deren Hauptverwendung in der Herstellung von Mischungen liegt. Solche Farbstoffe[1] sind:

Amidogelb E (M):

ferner Amidonaphtholbraun 3 G (I.G.) und Erioechtgelb AE (Gy). Das ähnliche Polargelbbraun (Gy)[2] ist ein Walkfarbstoff:

[1] Neuere Farbstoffe: DRP. 436943 (I.G.) Frdl. **16**, 816 u. Z. 447015 (I.G.) Frdl. **16**, 818; DRP. 504247 (I.G.) Frdl. **17**, 926 (auch Färbungen auf Celluloseacetatseide); E. P. 377814 (Gy) Chem. Zbl. **1932**, II, 3165. — [2] Vgl. hierzu DRP. 455033 (I.G.) Frdl. **16**, 815.

Auch für die Lackfarbenindustrie sind Nitrofarbstoffe hergestellt worden. Es seien erwähnt:

Pigmentchlorin GG (M):

$$CH_3(NO_2)C_6H_3—NH—CH_2—NH—C_6H_3(NO_2)CH_3$$

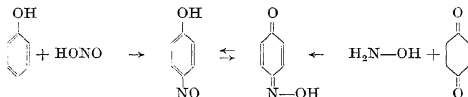
und Litholechtgelb GG (B):

$$NO_2(Cl)C_6H_3—NH—CH_2—NH—C_6H_3(Cl)NO_2$$

Man gewinnt sie durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Formaldehyd. Sie zeigen rein gelben Ton und sind heute in ihrer Echtheit durch die Hansagelbmarken überholt.

Chinonoximfarbstoffe.

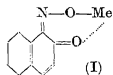
(Nitrosofarbstoffe.)

Bildung und Konstitution. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole führt zu den gleichen Verbindungen, welche man aus Chinon mittels Hydroxylamin erhält:

$$C_6H_5OH + HONO \rightarrow OH—C_6H_4—NO \rightleftarrows O{=}C_6H_4{=}N—OH \leftarrow H_2N—OH + O{=}C_6H_4{=}O$$

Es liegt hier eine ähnliche Tautomerie vor wie bei den Oxyazoverbindungen und den Chinonhydrazonen (s. dort), so daß aus der Bildung nicht die Konstitution der Verbindungen abzuleiten ist.

Ein Schluß auf die Konstitution läßt sich aber aus der Farbe ziehen. Die Nitrosophenole sind von schwach gelber Farbe, die Nitrosogruppe dagegen gilt als ein starker Chromophor, der schon beim Eintritt in das Benzol grüne Farbe erteilt.

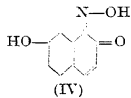
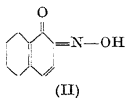
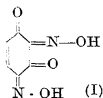
Somit erscheint es wahrscheinlich, daß in den Verbindungen Chinonoxime vorliegen. Auch die färberische Bedeutung stimmt damit überein. Es finden nämlich nur o-Chinonoxime Verwendung, weil diese fähig sind, mit Metalloxyden (Eisen- oder Chromoxyd) auf der Faser unlösliche farbige Lacke zu bilden, welche nichts anderes als innere Komplexsalze von Chinonoximen (I) sind, und eine gewisse Ähnlichkeit mit den Oxyketon-beizenfarbstoffen aufweisen. Auch die gute Wasch- und Lichtechtheit stimmt mit dieser Auffassung überein.

$$C_{10}H_6(=N—O—Me)(=O\cdots) \quad (I)$$

Darstellung. Die o-Chinonoxime stellt man durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenole bei Gegenwart von Mineralsäuren dar. Während 2-Naphthol das färberisch brauchbare 1-Nitroso-2-Naphthol bzw. in der tautomeren Form liefert, entsteht aus Phenol nur die wertlose p-Nitrosoverbindung, aus 1-Naphthol dagegen ein Gemisch von 1-Nitroso-4-Naphthol und des brauchbaren 2-Nitroso-1-Naphthol. Mit

Eisensalzen bilden die Verbindungen grüne, mit Chromsalzen braune Lacke.

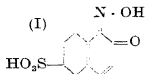
Einzelne Farbstoffe. Solidgrün O (M) (Elsässergrün, Resorcingrün) ist das Dinitroso-resorcin (I) und entsteht aus Resorcin.

Gambine erhält man aus 1- und 2-Naphthol mittels Nitrosierung, und zwar ist Gambin R das 2-Nitrosoderivat des 1-Naphthol (II).

O, =N—OH, =O, N · OH (I) — O, =N—OH (II) — N—OH, =O (III) — N—OH, HO—, =O (IV)

Gambin Y (Viridon FE [M]) dagegen das Derivat des 2-Naphthols (III).

Gambin B wird aus 2-7-Dioxynaphthalin erhalten (IV).

Endlich wäre das Naphtholgrün B zu erwähnen. Es wird durch Behandeln von 2-Naphthol-6-sulfosäure mit salpetriger Säure dargestellt, wobei eine Verbindung der Konstitution (I) entsteht, die mit Eisenchlorid in ein Salz übergeführt wird, in welchem eine komplexe Eisenverbindung anzunehmen ist. Durch die Gegenwart der Sulfogruppe ist sie wasserlöslich und dient als saurer Wollfarbstoff, während alle anderen Farbstoffe dieser Gruppe im Baumwolldruck Verwendung finden.

(I) N · OH, =O, HO_3S—

Auch als Lackfarbstoffe finden die Chinonoxime Verwendung, so das Eisensalz des 1-Nitroso-2-naphthols als Pigmentgrün B (B) und Produkte, welche durch Oxydation von in 8-Stellung nicht oder mit Chlor substituierten 1-2-Naphthylendiaminsulfosäuren mit Eisensalzen entstehen [Hansagrün G (M)].

Azofarbstoffe.

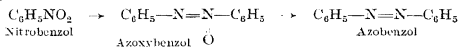
Allgemeine Gesichtspunkte.

Begriffsbestimmung und Bildung. Die Azofarbstoffe enthalten mindestens einmal zwei durch doppelte Bindung miteinander verbundene Stickstoffatome, die Azogruppe —N=N—.

Durch die Möglichkeit, die verschiedensten Reste (insbesondere carbocyclische und heterocyclische) mit der Azogruppe zu verbinden, ist die große Zahl der Vertreter dieser Gruppe begründet.

Die Gruppe der Azofarbstoffe ist eine der bedeutendsten der Farbstoffchemie. Die einfachste Verbindung der aromatischen Reihe, welche die Azogruppe enthält, ist das Azobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_5$, der einfachste Azofarbstoff wird durch Einführung einer Hydroxyl- oder Aminogruppe in das Azobenzol erhalten.

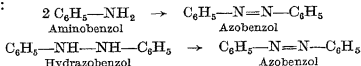
Azoverbindungen entstehen aus Nitro- bzw. Azoxyverbindungen durch gelinde alkalische Reduktion, z. B.:

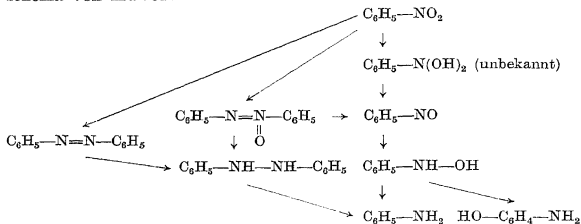
$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} \rightarrow \underset{\text{Azoxybenzol}}{C_6H_5—\underset{O}{N=N}—C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5—N=N—C_6H_5}$$

oder aus Aminoverbindungen bzw. Hydrazoverbindungen durch Oxydation, z. B.:

$$2\,C_6H_5—NH_2 \rightarrow C_6H_5—N{=}N—C_6H_5$$

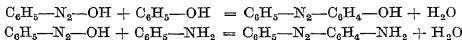
Aminobenzol → Azobenzol

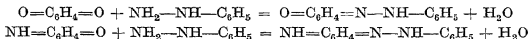
$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—N{=}N—C_6H_5$$

Hydrazobenzol → Azobenzol

Sie erscheinen demnach als ein Glied der bei der Reduktion von Nitroabkömmlingen entstehenden Schar von Verbindungen, welche man je nach Wahl der Versuchsbedingungen erhält.

Diese Beziehungen finden einen guten Ausdruck in dem Reduktionsschema von Haber:

Zur technischen Darstellung von Azofarbstoffen finden jedoch die oben beschriebenen Bildungsweisen keine Anwendung, nur in ganz wenig Fällen werden Aminoazoverbindungen einer Oxydation zu Disazoverbindungen[1] unterworfen.

Die Methode zur Gewinnung von Azoverbindungen, die fast ausschließlich in großem Maßstabe ausgeübt wird, aber stets zu Oxy- oder Aminoazoverbindungen führt, ist die Vereinigung einer Diazoverbindung mit einem Phenol oder Amin unter Wasseraustritt, welchen Vorgang man Kupplung nennt, z. B.:

$$C_6H_5—N_2—OH + C_6H_5—OH = C_6H_5—N_2—C_6H_4—OH + H_2O$$
$$C_6H_5—N_2—OH + C_6H_5—NH_2 = C_6H_5—N_2—C_6H_4—NH_2 + H_2O$$

Völlig gleiche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Chinonen bzw. Chinoniminen auf Phenylhydrazine, wobei Chinonphenyl-hydrazone entstehen sollten, z. B.:

$$O{=}C_6H_4{=}O + NH_2—NH—C_6H_5 = O{=}C_6H_4{=}N—NH—C_6H_5 + H_2O$$
$$NH{=}C_6H_4{=}O + NH_2—NH—C_6H_5 = NH{=}C_6H_4{=}N—NH—C_6H_5 + H_2O$$

Es liegt hier ein Fall von Tautomerie vor, der noch weiterer Besprechung bedarf. Von technischer Bedeutung ist die zweite Bildungsweise nicht, nur die Darstellung von Tartrazin (s. dort) aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazin-sulfosäure ähnelt ihr.

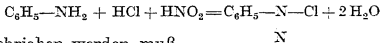
Nach der Gleichung für die Bildung von Azofarbstoffen aus diazotierten Aminen einerseits und Phenolen bzw. Aminen andererseits

[1] Über die Darstellung von o-Disazoverbindungen aus o-Aminoazoverbindungen und Nitrosobenzol vgl. Ruggli, Courtin: Helvet. chim. Acta 15, 81 (1932).

muß also der Ausgangspunkt für die Darstellung eines Azofarbstoffes die Gewinnung einer Diazoverbindung sein.

Diazoverbindungen. Die Diazoverbindungen bilden daher eine äußerst wichtige Klasse von Zwischenprodukten, welche zuerst durch P. Griess[1] (1858) erschlossen worden ist.

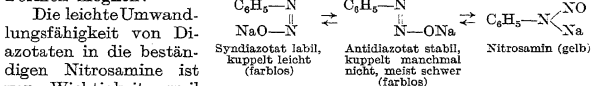
Läßt man auf Salze primärer aromatischer Amine salpetrige Säure einwirken, so erhält man unter Wasserabspaltung die Diazoniumverbindungen, denen mit Rücksicht auf ihre elektrolytische Leitfähigkeit und ihr kryoskopisches Verhalten eine ammoniumsalzartige Struktur zugeschrieben werden muß.

$$C_6H_5—NH_2 + HCl + HNO_2 = C_6H_5—\overset{\displaystyle N}{\underset{}{N}}—Cl + 2\,H_2O$$

Daher führen diese Verbindungen den Namen Diazoniumsalze.

Durch Silberoxyd lassen sich aus den Diazoniumsalzen die freien Diazoniumhydrate gewinnen, z. B.: $C_6H_5—\underset{\displaystyle N}{N}—OH$, welche sehr unbeständig sind. Leicht tritt eine Verschiebung im Sinne von $R—\underset{\displaystyle N}{N}—OH$ nach $R—N{=}N—OH$ ein.

Nach der fast allgemein angenommenen Auffassung von Hantzsch[2] sind diese Umwandlungsprodukte zum Teil stereoisomer und in drei Formen möglich:

$$\begin{matrix} C_6H_5—N \\ \| \\ NaO—N \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5—N \\ \| \\ N—ONa \end{matrix} \rightleftarrows C_6H_5—N\begin{matrix} NO \\ Na \end{matrix}$$

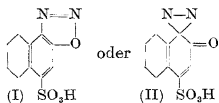
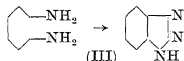
Syndiazotat labil, kuppelt leicht (farblos) — Antidiazotat stabil, kuppelt manchmal nicht, meist schwer (farblos) — Nitrosamin (gelb)

Die leichte Umwandlungsfähigkeit von Diazotaten in die beständigen Nitrosamine ist von Wichtigkeit, weil man von ihr zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser Gebrauch macht (s. Azofarbstoffe auf der Faser).

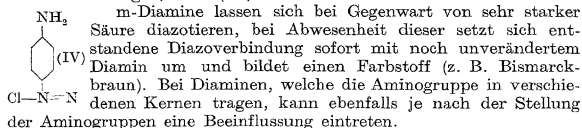
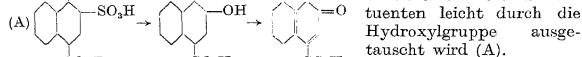
Gerade die einfachsten Diazoniumverbindungen, z. B. die des Anilins und Toluidins, sind überaus zersetzlich, während die Beständigkeit bei Vorhandensein negativer Substituenten oder mit zunehmender Molekülgröße wächst. So ist die Diazoverbindung des p-Nitranilins etwas haltbarer, diejenigen von Aminoanthrachinonen sind überaus beständig. Die Diazoverbindungen von Sulfanilsäure und Naphthionsäure sind wohl deshalb fast unbegrenzt haltbar, weil hier innere Anhydridbildung eintritt.

Fast immer läßt man die Diazoverbindung für technische Zwecke in wässeriger Lösung[3] entstehen und verarbeitet sie sofort in Lösung weiter. Statt gasförmiger salpetriger Säure wendet man stets Natriumnitrit an und man läßt eine Lösung dieses Salzes unter Rühren zu der

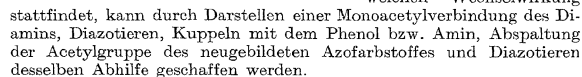
[1] Vgl. z. B. Nachruf auf Griess von v. Hofmann, Fischer und Caro: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, R., 1007 (1891). — [2] Hantzsch, Reddelien: Die Diazoverbindungen. Berlin: Julius Springer 1921. — Auf die Auffassung normaler Diazohydrate als $C_6H_5 \cdot N(:O):NH$ oder $C_6H_5 \cdot N:NH:O$ durch Angeli, womit Strukturisomerie zwischen n-Diazohydraten und i-Diazohydraten angenommen wird, sei hingewiesen. Die umfangreiche Literatur ist mit der Stellungnahme von Hantzsch in den Fortschrittsberichten der Farbstoffchemie in der Chemiker-Zeitung in den Jahren 1927 bis 1932 referiert. — [3] Die Diazotierung von schwach basischen Aminen kann z. B. in einer Auflösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure geschehen.

mit Salzsäure bzw. anderer Säure versetzten Lösung oder feinen Aufschlämmung des primären Amines unter mehr oder minder starker Kühlung einlaufen, bis die Anwesenheit freier salpetriger Säure feststellbar ist. Die Schnelligkeit, mit der die Reaktion erfolgt, ist verschieden. Anilin diazotiert sich viel weniger schnell als z. B. Sulfanilsäure.

Bei 1-2- und 2-1-Aminonaphtholsulfosäuren muß man in Gegenwart von Kupfer- und Zinksalzen und Abwesenheit freier Mineralsäure diazotieren, bei normaler Diazotierung treten Oxydationserscheinungen auf. Insbesondere ist die Diazoverbindung der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure von Wichtigkeit (interessante Verwendung für Lichtpauspapiere „Ozalit"). Ihre nähere Untersuchung hat gezeigt, daß Verbindungen vom Typus der Diazoanhydride (I) oder Chinonazide[1] (II) vorliegen. Primäre Diamine zeigen bei der Einwirkung von Nitrit folgendes Verhalten.

o-Diamine bilden im allgemeinen Aziminoverbindungen (Benzotriazole) (III).

p-Diamine liefern nur schwierig Tetrazoverbindungen, leichter Diazoverbindungen, z. B. (IV):

m-Diamine lassen sich bei Gegenwart von sehr starker Säure diazotieren, bei Abwesenheit dieser setzt sich entstandene Diazoverbindung sofort mit noch unverändertem Diamin um und bildet einen Farbstoff (z. B. Bismarckbraun). Bei Diaminen, welche die Aminogruppe in verschiedenen Kernen tragen, kann ebenfalls je nach der Stellung der Aminogruppen eine Beeinflussung eintreten.

Amine, welche zwei negative Gruppen enthalten, zeigen die Eigenschaft, daß beim Diazotieren einer dieser Substituenten leicht durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird (A).

Benzidin wie auch seine Homologen lassen sich diazotieren oder in die Tetrazoverbindung verwandeln, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-N_2Cl \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} C_6H_4-N_2Cl \\ | \\ C_6H_4-N_2Cl \end{matrix}$$

In manchen Fällen, in welchen Wechselwirkung stattfindet, kann durch Darstellen einer Monoacetylverbindung des Diamins, Diazotieren, Kuppeln mit dem Phenol bzw. Amin, Abspaltung der Acetylgruppe des neugebildeten Azofarbstoffes und Diazotieren desselben Abhilfe geschaffen werden.

Endlich können Nitroamine verwandt werden, diese werden diazotiert und gekuppelt; sodann reduziert man im gebildeten Azo-

---

[1] J. Schmidt, W. Maier: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 767 (1931). — Kling, Schmutz: C. r. Acad. Sci. Paris **194**, 1585 (1932).

farbstoff mit gelinden Reduktionsmitteln die Nitrogruppe, diazotiert von neuem und kuppelt wieder.

Während p-Aminoazoverbindungen sich ohne weiteres diazotieren lassen und — wie hier vorweggenommen sei — nach erfolgter Diazotierung kuppeln, ist die Diazotierung von o-Aminoazoverbindungen nur in einzelnen Fällen[1] gelungen, auch die Kupplung der Diazoverbindungen stößt auf Schwierigkeiten. Technische Verwendung als Zwischenprodukte haben deshalb nur p-Aminoazoverbindungen gefunden.

Bildung der Azofarbstoffe aus den Diazoverbindungen. Die Kupplung vollzieht sich unter Ersatz eines Wasserstoffatomes des Phenol- bzw. Aminkerns durch den Rest der Diazoverbindung.

Man nennt die diazotierte Base Diazo- oder Diazotierungskomponente, die angekuppelte Komponente Kupplungskomponente.

Statt eines Phenols oder Amins finden auch heterocyclische Verbindungen wie Pyrazolonderivate, Acetessigsäureanilid usw. Verwendung, soweit sie zur Enolbildung befähigt sind.

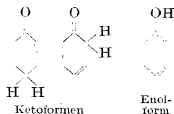
Die mehrmalige Einführung von Azoresten in Phenole und Amine gelingt ebenfalls. Man gelangt so zu Dis-, Tris- und Poly-azofarbstoffen, je nach der Anzahl Azogruppen, welche der Farbstoff nunmehr enthält.

Als gemeinsamer Gesichtspunkt für Phenole und Amine kann festgehalten werden, daß der Eintritt des Azorestes in den Kern in p-Stellung und bei besetzter p-Stellung in die o-Stellung zur Oxy- bzw. Aminogruppe erfolgt. Jedoch gilt dieses Gesetz nur angenähert, da sich meist bei p-Substitution, wenn die o-Stellung unbesetzt ist, auch etwas des isomeren o-Azofarbstoffes bildet. Die Mengen wechseln je nach den Versuchsbedingungen[2]. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Kupplung erfolgt, hängt sowohl von der Diazotierungskomponente wie der Kupplungskomponente ab. Negativ substituierte Diazotierungskomponenten wie die Diazoverbindung des p-Nitroanilins kuppeln rasch, Resorcin und m-Phenylendiamin gelten als sehr rasch und gut kuppelnde Kupplungskomponenten. Die Fähigkeit der Ankupplung überhaupt ist eben bei den Komponenten recht verschieden.

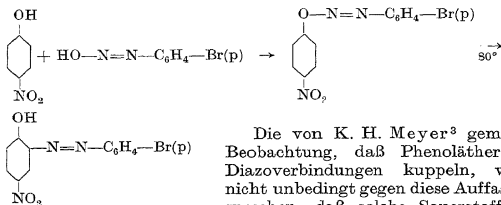
Kupplung mit Phenolen. Die Kupplung selbst findet bei den Phenolen im allgemeinen in sodaalkalischer oder ätzalkalischer Lösung statt. Es müssen aber von Fall zu Fall die besten Bedingungen ermittelt werden.

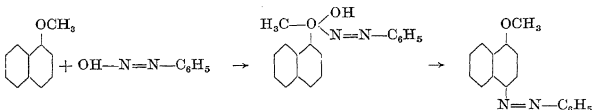
Für das Phenol ist bezeichnend, daß es mit den verschiedensten Verbindungen leicht in Reaktion tritt. Thiele[3] hat deshalb die Annahme gemacht, daß Phenol auch als isomeres ungesättigtes Keton[4] reagieren könne.

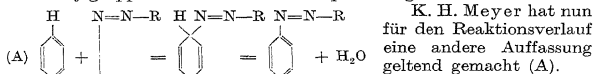
O O OH
H
H
H H
Ketoformen Enolform

Danach ist die Frage berechtigt, ob wohl Phenol in der Keto- oder Enolform kuppelt.

[1] Ruggli, Courtin: Helvet. chim. Acta **15**, 75 (1932). — [2] Gattermann, H. Liebermann: Liebigs Ann. **393**, 198 (1911). — [3] Thiele: Liebigs Ann. **306**, 129 (1899). — [4] Vgl. hierzu auch Hinshelwood: J. chem. Soc. Lond. **115**, 1180 (1919) und K. H. Meyer, Elbers: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 337 (1921).

Dimroth[1] hat in einigen Fällen, bei welchen sich die isomeren Keto- und Enolformen darstellen lassen und verhältnismäßig beständig sind, gezeigt, daß allein die Enole kuppelten. Er hat ferner bei gewissen Phenolen als Zwischenprodukt[2] einen Sauerstoffäther erhalten, gemäß der allgemeinen Form:

$$OH\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + HO\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_4\text{—}Br(p) \rightarrow O\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_4\text{—}Br(p)\ (\text{am } C_6H_4NO_2) \xrightarrow{80^\circ} OH\text{-}C_6H_3(\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_4\text{—}Br(p))\text{-}NO_2$$

Die von K. H. Meyer[3] gemachte Beobachtung, daß Phenoläther mit Diazoverbindungen kuppeln, würde nicht unbedingt gegen diese Auffassung sprechen, daß solche Sauerstoffäther allgemein als Zwischenprodukte anzusehen sind, wenn man die Vierwertigkeit des Sauerstoffs in Betracht zieht:

$$OCH_3\text{-}C_{10}H_7 + OH\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_5 \rightarrow H_3C\text{—}O\langle^{OH}_{N=N\text{—}C_6H_5}\ (\text{am } C_{10}H_7) \rightarrow OCH_3\text{-}C_{10}H_6\text{-}N{=}N\text{—}C_6H_5$$

Bei näherer Untersuchung des Kupplungsvorganges hat sich übrigens ergeben[4], daß die Kupplung mit Äthern in vielen Fällen ausbleibt. v. Auwers[5] fand des weiteren, daß bei Phenoläthern (gekuppelt mit diazotiertem p-Nitranilin in Eisessiglösung) nur solche einkernige Phenoläther kupplungsfähig sind, die in m-Stellung zur Äthergruppe eine Alkylgruppe und ferner eine freie p-Stellung besitzen.

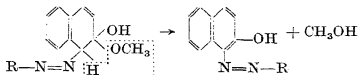
$$(A)\quad H\text{-}C_6H_4\text{-}OR + \begin{matrix} N{=}N\text{—}R \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} H\ \ N{=}N\text{—}R \\ \diagdown\ \diagup \\ C_6H_4 \\ \diagup\ \diagdown \\ OH\ \ OR \end{matrix} = \begin{matrix} N{=}N\text{—}R \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ OR \end{matrix} + H_2O$$

K. H. Meyer hat nun für den Reaktionsverlauf eine andere Auffassung geltend gemacht (A).

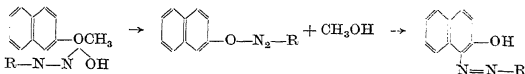
Nach dieser Vorstellung würden sich die Diazoverbindungen erst an die Doppelbindungen anlagern, welche in ihrer Additionsfähigkeit durch die Gruppen OH und OCH_3 stark gesteigert sind.

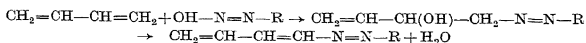
---

[1] Dimroth: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2404 (1907). — Dimroth, Hartmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4460 (1907); **41**, 4012 (1908). — Vgl. auch Dimroth, Leichtlin, Friedemann: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1534 (1917). —
[2] Dimroth, Hartmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4012 (1908). — [3] K. H. Meyer: Liebigs Ann. **398**, 55 (1913). — K. H. Meyer, Leonhardt: Liebigs Ann. **398**, 75 (1913). — [4] K. H. Meyer, Irschick, Schlösser: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1741 (1914). — K. H. Meyer, Leonhardt: Liebigs Ann. **398**, 66 (1913). — [5] v. Auwers, Michaelis: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1281 (1914). — v. Auwers, E. Borsche: Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1716 (1915).

v. Auwers fand weiter, daß der 2-Naphthol-methyläther bei der Kupplung Methylalkohol abspaltet, was aber auch neben der K. H. Meyerschen Deutung[1]:

$$R{-}N{=}N{-}H + C_{10}H_6(OH)(OCH_3) \rightarrow C_{10}H_6(OH)(N{=}N{-}R) + CH_3OH$$

immer noch die folgende zuläßt:

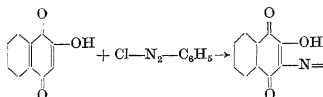
$$C_{10}H_7{-}OCH_3 \cdot (R{-}N{-}N{-}OH) \rightarrow C_{10}H_7{-}O{-}N_2{-}R + CH_3OH \rightarrow C_{10}H_6(OH)(N{=}N{-}R)$$

Auch der quantitative Unterschied in der Kupplungsfähigkeit von Phenolen wird bei Annahme primärer Addition an den Sauerstoff verständlich erklärt, weil der schwer beladene Sauerstoff der Alkoxylgruppe weniger Restaffinität übrig hat als der Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Die von K. H. Meyer[2] aufgefundene Tatsache, daß ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Butadien wie auch sogar aromatische, z. B. Mesitylen, kupplungsfähig sind, zeigt, daß in diesem Falle jedoch allein die Doppelbindungen die Vermittlung der Kupplung übernehmen:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + OH{-}N{=}N{-}R \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(OH){-}CH_2{-}N{=}N{-}R$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}N{=}N{-}R + H_2O$$

Danach ist jedenfalls eine einheitliche Auffassung des Reaktionsverlaufes[3] nicht statthaft, denn beide Arten erscheinen denkbar.

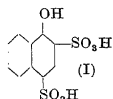
Bei der technischen Herstellung wird das Bemühen sein, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich aus der primären Additionsverbindung die Azoverbindung möglichst schnell und quantitativ bildet.

Zieht man die Theorie der konjugierten Doppelbindungen in Betracht, so ist ferner klar, warum der Eintritt des Azorestes in p-Stellung zur Hydroxylgruppe (1-4-) der begünstigtste ist und weshalb die o-Stellung (1-2-) bei besetzter p-Stellung allein in Frage kommt, während ein Eintritt in die m-Stellung (1-3-) nie beobachtet worden ist. Eine Betrachtung des Benzolringes lehrt nämlich, daß man, vom Substituent (OH) in 1-Stellung ausgehend, die doppelten Bindungen als konjugierte Bindungen auffassen kann, so daß die bei diesen beobachteten Gesetzmäßigkeiten, nämlich Bevorzugung der 1-4- bzw. 1-2-Stellung, auch hier zutreffen. Daß die Doppelbindung wirklich von maßgebendem Einfluß ist, lehrt der Fall des 2-Oxy-1-4-naphthochinons[4], welches in der Stellung 3 kuppelt, weil eben durch die besondere Konstitution eine Doppelbindung zwischen Stellung 2 und 3 besteht:

[1] Vgl. hierzu auch Karrer: Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1403 (1915). — [2] K. H. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1471 (1919). — K. H. Meyer, Tochtermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2283 (1921). Die Kupplung des Mesitylen ist mit der Diazoverbindung des Pikramides ausgeführt, auch m-Xylol und Toluol, 1-Methylnaphthalin und Anthracen geben mit dieser Diazokomponente Farberscheinungen, Benzol jedoch nicht. — [3] Vgl. aber hierzu den während des Druckes bekannt gewordenen Vortrag von Wizinger: Z. angew. Chem. **46**, 757 (1933). — [4] Kehrmann, Goldenberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2125 (1897).

$$\text{1-Oxy-naphthochinon (OH)} + Cl{-}N_2{-}C_6H_5 \rightarrow \text{2-Oxy-3-(}N{=}N{-}C_6H_5\text{)-naphthochinon}$$

Lose haftende Gruppen in o-Stellung, wie die Carboxylgruppe, werden manchmal bei besetzter p-Stellung gegen den Azorest ausgetauscht[1].

Bei den Oxyverbindungen des Naphthalins kann bei besetzter p-Stellung (4) und bei besetzter o-Stellung (2) keine Kupplung eintreten, und tatsächlich kuppelt 1-Oxy-naphthalin-2-4-disulfosäure (I) nicht mehr.

(I): OH, SO_3H, SO_3H

Bei 1-Naphtholsulfosäuren hindert eine in Stellung 3 oder 5 vorhandene Sulfogruppe den Eintritt der Azogruppe in Stellung 4 und lenkt nach Stellung 2. Die in der Technik hauptsächlich verwandten Farbstoffe aus 1-Naphthol sind, soweit sie nicht Zwischenprodukte sind, ausschließlich o-Oxy-azofarbstoffe.

Beim 2-Naphthol (II) ist die p-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt, die 2-Derivate kuppeln daher alle in Stellung 1. Als Ausnahme gilt, daß das Vorhandensein einer Sulfogruppe in Stellung 8 die Kupplung in Stellung 1 erschwert. Beim Eintritt von mehreren Azogruppen in die Phenole gelten die gleichen Grundsätze, in das Phenol selbst kann der Eintritt von drei Azogruppen erfolgen (III).

(II): —OH

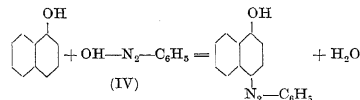
(III): OH; o, o, p

Sind in den Phenolen mehrere Hydroxylgruppen vorhanden, so ist zu beachten, daß 1-2- und 1-4-Dioxybenzol-derivate nicht mit 2 Molekülen Diazoverbindung gekuppelt werden können, 1-3-Benzol-derivate dagegen leicht. Ferner läßt sich auch 2-7-Dioxynaphthalin[2] zweimal ankuppeln.

L. Gattermann[3] hat gezeigt, daß auch den Substituenten im diazotierten Amin ein Einfluß auf den Eintritt des Azorestes in p- oder o-Stellung zukommt und daß im allgemeinen negative Substituenten die Kupplung in p-Stellung begünstigen.

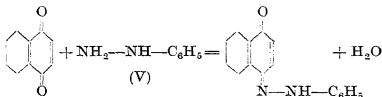
Ferner kuppelt die Diazoverbindung der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure in o-Stellung zur Hydroxylgruppe des 1-Naphthols.

Konstitution der Oxyazofarbstoffe[4]. Die oben schon berührte Frage nach der Konstitution der Oxyazofarbstoffe ist dadurch aufgeworfen worden, weil Zincke[5] aus 1-Naphthol und Diazobenzol (IV) die gleiche Verbindung erhalten hat wie aus 1-4-Naphthochinon und Phenylhydrazin (V).

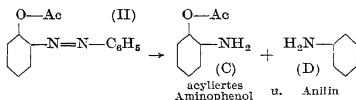
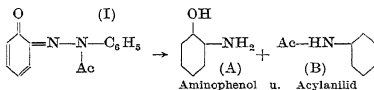
$$\text{1-Naphthol (OH)} + OH{-}N_2{-}C_6H_5 = \text{4-}(N_2{-}C_6H_5)\text{-1-naphthol (OH)} + H_2O \quad \text{(IV)}$$

Somit läßt sich aus der Darstellung keine Entscheidung zwischen Oxyazoverbindung und Chinonhydrazon treffen.

---

[1] Vgl. hierzu K. H. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2269 (1921). — [2] Ruggli, Courtin: Helvet. chim. Acta **15**, 110 (1932). — [3] Gattermann, H. Liebermann: Liebigs Ann. **393**, 198 (1912). — [4] Zusammenfassende Darstellung in Wieland: Die Hydrazine. Stuttgart 1913, S. 154ff. — [5] Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2188 (1883).

Man hat nun versucht, die Konstitution durch Prüfung der Löslichkeit der Verbindungen in Alkali zu bestimmen. Es ist bekannt, daß o-Oxyazofarbstoffe in Alkali meist unlöslich sind, während p-Oxyazoverbindungen gelöst werden. Diese Eigenschaft ist von technischer Bedeutung, weil demnach o-Oxyazofarbstoffe gegen Alkali unempfindlicher und daher wertvoller als die p-Oxyazofarbstoffe sind. Für die Lösung der Konstitutionsfrage jedoch kann das Verhalten gegen Alkali nach neueren Erfahrungen nicht herangezogen werden, weil man damit rechnen muß, daß durch Alkali eine Umlagerung in die andere tautomere Form bewirkt werden kann. Ferner sind wahre Phenole bekannt[1], welche in Alkali unlöslich sind (Pseudophenole), endlich sind die o-Oxyazofarbstoffe zum Teil in wäßrigem, meist in alkoholischem Alkali löslich und auch alkylierbar. Man kann sich somit vorstellen, daß auch ohne Konstitutionsänderung die Acidität der Hydroxylgruppe durch o- oder p-Substitution beeinflußt ist. In der Folge ist dann versucht worden, die Frage durch Untersuchung der Spaltstücke zu lösen, wie man sie aus Azofarbstoffen und ihren Substitutionsprodukten durch Reduktion erhalten kann. Es geht dann ein Zerfall an der Azo- bzw. Hydrazongruppe in zwei Teile vor sich. Man hätte bei acylierten Verbindungen für die Hydrazonkonstitution aus (I) (A) u. (B) und für die Azokonstitution aus (II) erwarten dürfen (C) u. (D).

$$O{=}C_6H_4{=}O + NH_2{-}NH{-}C_6H_5 \;(V) = O{=}C_6H_4{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + H_2O$$

$$\text{(I)}\quad O{=}C_6H_4{=}N{-}N(Ac){-}C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{(A) Aminophenol}}{HO{-}C_6H_4{-}NH_2} + \underset{\text{(B) Acylanilid}}{Ac{-}HN{-}C_6H_5}$$

$$\text{(II)}\quad Ac{-}O{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{(C) acyliertes Aminophenol}}{Ac{-}O{-}C_6H_4{-}NH_2} + \underset{\text{(D) Anilin}}{H_2N{-}C_6H_5}$$

Der Versuch ergab die gleichzeitige Anwesenheit aller vier Spaltstücke. Weitere Untersuchungen führten dann zur Darstellung von Acyl-chinonhydrazonen und Acyl-oxyazoverbindungen, also den acylierten Isomeren, und zwar in der p-Reihe. In der o-Reihe konnte eine derartige Isomerie nicht verwirklicht werden. Aber es ist nicht möglich, hieraus Schlüsse auf die freien Oxyazoverbindungen zu ziehen, weil späterhin die große Beweglichkeit der Acylgruppe in solchen Verbindungen festgestellt worden ist.

Die Betrachtung der Eigenschaften des auf Umwegen dargestellten m-Oxyazobenzols ließ dann eine Lösung erhoffen. Dieses mußte ein Phenol sein, weil man kein m-Chinon für bildungsfähig erachtet. Es ergab sich eine Übereinstimmung der p- und m-Oxyazoverbindungen, jedoch nicht der o-Oxyazoverbindungen. Zwingende Schlüsse hat P. Jacobson[2] aus diesen seinen Arbeiten nicht ziehen wollen.

[1] v. Auwers: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2888 (1895); **34**, 4256 (1901); **39**, 3160 (1906). — Lindemann: Liebigs Ann. **431**, 270 (1923). — [2] Jacobson, Hönigsberger: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4093 (1903).

Was die o-Oxyazofarbstoffe[1] anlangt, so kann lediglich aus der Unbeständigkeit acylierter o-Chinonhydrazone geschlossen werden, daß auch freie o-Chinonhydrazone sich sofort in die Oxyazoverbindungen umlagern.

Versuche, die Frage auf physikalisch-chemischem Wege mit Hilfe kryoskopischer und spektralanalytischer Methoden zu lösen, hatten zu keinen entscheidenden Ergebnissen geführt. Neuerdings hält Burawoy[2] auf Grund spektral-analytischer Untersuchungen die o-Oxyazoverbindungen für Chinonhydrazone. Die von v. Auwers[3] geäußerten Bedenken gegen Burawoys Schlußfolgerungen sind jedoch nicht von der Hand zu weisen.

R. Willstätter[4] hat Bedingungen aufgefunden, unter denen die N-Acylverbindungen katalytisch in die O-Acylverbindungen umgelagert werden können, und er sagt neuerdings, daß in einigen 20 Jahren keine Entscheidung gebracht worden ist, ob wirklich in allen Fällen nur die Azoformen der Oxyazofarbstoffe existieren.

R. Kuhn[5] nimmt Zwitterionen an, die ein polares 5gliedriges Ringsystem bilden. Diese Formulierung (I) erklärt die Unlöslichkeit in Alkali, die Entwicklung von 1 Mol Methan mit Methylmagnesiumjodid und die Indifferenz gegen Diazomethan. Der Vorschlag stimmt in der Verteilung der Atome mit der Hydrazonformel, in der Verteilung der Valenzen aber mit der Azoformel überein und verschmilzt so beide Theorien miteinander. Die Sulfosäuren der o-Oxyazoverbindungen würden dann folgendermaßen aufzufassen sein:

N=NH—C₆H₅ (+) —O— (I)

$\bar{O}_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}H=\overset{+}{N}H-C_6H_4-\bar{O}$

Auch der graduelle Unterschied in der Waschechtheit von Oxyazoverbindungen aus 1- und 2-Naphthol würde sich noch erklären lassen.

Kupplung mit Aminen. Die Kupplung findet bei Aminen in schwach saurer oder neutraler Lösung statt. Bei Anwendung von Aminen der Benzolreihe, wie Anilin, o-Toluidin und m-Xylidin, beobachtet man die Bildung der Diazoaminoverbindungen, z. B.:

$$C_6H_5—N=N—Cl + H—NH—C_6H_5 = C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 + HCl$$

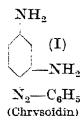
Das Amino-azobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2$ entsteht, wenn man Diazo-aminobenzol mit salzsaurem Anilin erwärmt. Nach den Untersuchungen von K. H. Meyer[6] handelt es sich hier um keine Umlagerung, sondern um eine in Wettbewerb mit der Kupplung tretende Reaktion. Die Bildung von Amino-azobenzol wird durch die Einwirkung von Diazo-aminobenzol selbst oder rückgebildetem Diazoniumchlorid auf Anilin bewirkt.

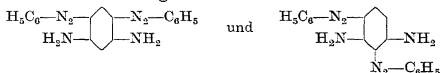
[1] v. Auwers: Liebigs Ann. **360**, 11 (1908). — v. Auwers, Heimke: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1030 (1928). — [2] Burawoy, Markowitsch: Liebigs Ann. **503**, 181 (1933). — [3] v. Auwers: Liebigs Ann. **505**, 283 (1933). — [4] Willstätter, Parnas: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3971 (1907). — Willstätter, Ulbrich, Pogány, Maimeri: Liebigs Ann. **477**, 161 (1929). — [5] Kuhn: Naturwiss. **20**, 622 (1932). — [6] K. H. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2268 (1923). — Rosenhauer, Unger: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 392 (1928). — Rosenhauer: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1057 (1930). — Yokojima: Chem. Zbl. **1928 I**, 2248. — Earl: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1666 (1930). Vgl. auch Chem. Zbl. **1931 I**, 2612; **1932 II**, 700. — Earl, Hall: Chem. Zbl. **1933 I**, 1932.

Andere primäre Amine, wie m-Toluidin, p-Xylidin, Aminokresoläther, 1-Naphthylamin sowie dessen 6- und 7-Monosulfosäure bilden unmittelbar Aminoazoverbindungen. Monoalkylierte Amine bilden ebenfalls Diazo-aminoverbindungen, dagegen dialkylierte Amine nicht mehr; diese kuppeln unter sofortigem Eintritt des Azorestes in den Kern des Amins[1].

Die Stellung des eintretenden Azorestes in den Aminkern regelt sich wie bei den Oxyazofarbstoffen. Beim 2-Naphthylamin beobachtet man, daß eine Sulfogruppe in Stellung 8 den Eintritt des Azorestes in die Stellung 1 erschwert.

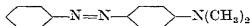
Mehr als eine Azogruppe läßt sich in Monoamine schwierig einführen. Diamine, z. B. m-Phenylendiamin, kuppeln mit Diazoverbindungen in p-Stellung zur einen und o-Stellung zur anderen Aminogruppe (I).

NH_2 (I) NH_2 $N_2—C_6H_5$ (Chrysoidin)

Beim Eintritt einer weiteren Azogruppe werden folgende Verbindungen[2] nebeneinander gebildet:

$H_5C_6—N_2—$ $—N_2—C_6H_5$ / $H_2N—$ $—NH_2$ und $H_5C_6—N_2—$ / $H_2N—$ $—NH_2$ / $N_2—C_6H_5$

Konstitution der Aminoazoverbindungen. Für die Konstitution der Aminoazoverbindungen lassen sich wiederum theoretisch zwei Formeln aufstellen:

$—N{=}N—$ $—NH_2$ $—NH—N{=}$ $={NH}$

Da jedoch die freien Basen nur in einer Form vorkommen, ob man sie aus Chinonimiden und Arylhydrazin oder durch Kupplung herstellt, so kann diese Form von Azo- oder Chinonstruktur sein.

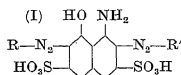
Aus der Ähnlichkeit der dialkylierten Verbindungen, wie z. B.: $—N{=}N—$ $—N(CH_3)_2$ die nur in der Azoform denkbar sind, mit den Azoverbindungen, welche eine unsubstituierte Aminogruppe enthalten, lassen sich Schlüsse auf gleiche Konstitution ziehen. Auch die stark hervortretende Ähnlichkeit in den Absorptionsspektren zwischen Dimethylamino-azofarbstoffen und Amino-azofarbstoffen deutet auf eine wahre Azokonstitution.

Dagegen ist es gelungen, bei den Salzen der Amino-azoverbindungen Isomerien aufzufinden. Thiele[3] hat zuerst neben einem normalen blauen Hydrochlorid des p-Aminoazobenzols ein fleischfarbiges Isomeres hergestellt, das leicht wieder in das blaue Salz übergeht. Die naheliegende Vermutung, daß es sich hier um Isomerien zwischen Salzen mit Azostruktur und chinoider Konstitution handelt, hat Hantzsch[4]

---

[1] Zur Kupplung mit Dialkylaminen (z. B. Di-iso-amylanilin) vgl. Karrer: Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1398 (1915). — Reilly, Hickinbottom: J. chem. Soc. Lond. **113**, 99 (1918). — K. H. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1472 (1918). — Slotta, Franke: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 104 (1933). — [2] M. P. Schmidt, Hagenböker: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2201 (1921). — [3] Thiele: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3965 (1903). — [4] Hantzsch, Hilscher: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1171 (1908). — Hantzsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2435 (1908). — Hantzsch, Voigt: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 968 (1929). — Hewitt: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1986 (1908).

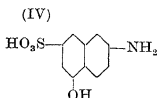
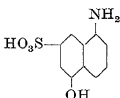
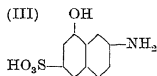
zu einer Untersuchung veranlaßt, bei welcher eine größere Anzahl von Salzen der Amino-azoverbindungen geprüft wurden. Es haben sich tatsächlich auch spektroskopisch Unterschiede herausgestellt, die obige Annahme rechtfertigen.

In der o-Reihe sind bisher derartige Beobachtungen nicht gemacht worden.

Kupplung mit Aminophenolen. Es bliebe nun noch der Mischfall zu erörtern, daß in einem Kern Amino- und Phenolgruppen vorhanden sind. Es hat sich ergeben, daß, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung gekuppelt wird, der Azorest sich beim Eintritt in den Kern nach der Amino- bzw. Oxygruppe richtet. Bei Aminonaphtholen und deren Sulfosäuren macht man von dieser Eigenschaft einen ausgedehnten Gebrauch. Man erhält so zwei Reihen isomerer, häufig verschiedenfarbiger Azoverbindungen (I), ja man kuppelt oft mit den gleichen oder zwei verschiedenen Azoresten und erhält so Naphthalin-azofarbstoffe, die gleichzeitig Amino- und Oxyazoverbindungen sind. Zu beachten ist aber, daß die Kupplung in saurer Lösung, also in Richtung auf die Aminogruppe zuerst erfolgen muß und dann die Kupplung in alkalischer Lösung in Richtung auf die Oxygruppe (II).

(I) HO NH_2; $R—N_2$—, —N_2—R′; HO_3S—, —SO_3H

HO NH_2; 2 →, ← 1 (II)

Die γ-Säure und die 1-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure (M-Säure) (III) vereinigen sich mit einer zweiten Komponente (alkalisch) nicht mehr, dagegen die J-Säure (IV) wohl. Es sei ferner noch der Fall des 3-Amino-4-kresols (V) erwähnt, das nur in neutraler Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat kuppelt, anderenfalls Diazoniumsalze zersetzt.

(III) OH, —NH_2, HO_3S—; NH_2, HO_3S—, OH; (IV) HO_3S—, —NH_2, OH; (V) OH, —NH_2, CH_3

Eigenschaften und Verhalten der Azofarbstoffe. Die Azofarbstoffe besitzen, je nachdem man Amino- oder Oxyazoverbindungen darstellt, basische oder sauere Eigenschaften. Meist werden in den Benzol- bzw. Naphthalinkern Sulfogruppen eingefügt und die Farbstoffe in Form der leicht wasserlöslichen Natriumsalze verwandt. Durch den Eintritt der Sulfogruppen wird die Basizität der Aminoazoverbindungen geschwächt, die Acidität der Oxyazoverbindungen verstärkt.

An die Doppelbindung der Azogruppe läßt sich Bisulfit anlagern, z. B.:

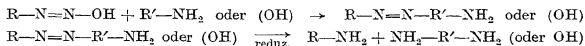
$C_6H_5—N—N—C_6H_5$ (H am ersten N, SO_3Na am zweiten N)

Unterwirft man eine Azoverbindung der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Hydrosulfit, so erhält man die Hydrazoverbindung. Diese kann sich im Verlaufe weiterer Reduktion in zwei Amine spalten. Die Umsetzung ermöglicht die Feststellung[1] der „Komponenten", aus welchen der Azo-

[1] A. Brunner: Analyse der Azofarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1929.

farbstoff entstanden ist, weil man bei der Reduktion die diazotierte Base zurück und die gekuppelte Komponente substituiert mit einer weiteren Aminogruppe (aus dem Azorest herrührend) erhält, wie nachstehendes Beispiel zeigt:

$$R—N=N—OH + R'—NH_2 \text{ oder } (OH) \rightarrow R—N=N—R'—NH_2 \text{ oder } (OH)$$

$$R—N=N—R'—NH_2 \text{ oder } (OH) \xrightarrow[\text{reduz.}]{} R—NH_2 + NH_2—R'—NH_2 \text{ (oder OH)}$$

Beim Vorhandensein mehrerer Azoreste erhält man eine entsprechende Anzahl Spaltstücke.

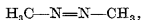
Einen weiteren Vorteil bietet diese Reduktionsfähigkeit im Kattun- und Wolldruck, weil man durch Aufdruck von Reduktionsmitteln (sog. Ätzen mit Formaldehydsulfoxylat [Hydrosulfit NF (M), Rongalit (B), Hyraldit (C)]) den Farbstoff an bestimmten Stellen auf der Faser reduzieren kann und so weiße Muster auf farbigem Grunde erhält (Ätzdruck).

Farbe und Konstitution. Die Azogruppe —N=N— ist imstande, Absorption als ungesättigte Gruppe zu erzeugen und, wo diese schon vorhanden ist, eine starke Verschiebung der Absorptionsbanden zu bewirken.

Schon Beispiele aus der aliphatischen Reihe belegen dies. Azo-isobuttersäureester[1]

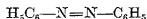
$$\begin{matrix}(H_3C)_2 \\ HOOC\end{matrix}\!\!>C—N=N—C<\!\!\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ COOH\end{matrix}$$

ist von schwach gelber Farbe, ebenso das Azomethan[2]:

$$H_3C—N=N—CH_3,$$

endlich ist der Azodicarbonsäureester[3]:

$$ROOC—N=N—COOR,$$

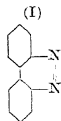
bei welchem die ungesättigten Carboxylgruppen unmittelbar mit der Azogruppe verbunden sind, farbig. Der einfachste Vertreter der aromatischen Reihe, das Azobenzol:

$$H_5C_6—N=N—C_6H_5$$

ist gelb, Amino-azobenzol gleichfalls. Diamino-azobenzol orange, Triamino-azobenzol braun. Dagegen wird Farbaufhellung erzielt, wenn die Azogruppe im Ringe steht wie das Beispiel des Phenazons[4] (I) und die Farblosigkeit von Verbindungen wie Azimiden (II) und Diazosulfiden (III) beweist.

(I) [Formel: zwei Benzolringe, verbunden über —N=N—]

(II) [Formel: Benzolring mit N, N, NH] und (III) [Formel: Benzolring mit N, N, S]

Der Eintritt der Sulfo- und der Carboxylgruppe in Azoverbindungen ändert die Färbung wenig, die Methyl- und die Nitrogruppe wirken farbvertiefend, der Einfluß der Halogengruppe ist wechselnd. Durch Übergang zu Naphthalinazofarbstoffen kann man rote, violette und blaue Farbtöne erhalten. Allgemein tritt Farbvertiefung beim Ersatz der diazotierten Base durch solche von steigendem Molekulargewicht

---

[1] Thiele: Liebigs Ann. **290**, 5, 30 (1896). — [2] Thiele: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2578 (1909). — [3] Curtius, Heidenreich: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 774 (1894). — [4] Auch der Ditolylabkömmling [Kenner, Stubbings: J. chem. Soc. Lond. **119**, 593 (1921)] ist schwach gelb. An der Konstitution dieser Verbindungen scheint ein Zweifel nicht gestattet.

und andererseits durch entsprechende Änderung des gekuppelten Phenols oder Amins ein. Auch die Stellung der einzelnen Gruppen zueinander spielt eine Rolle. Immerhin läßt sich eine ganze Anzahl von Fällen angeben, bei welchen eine Abweichung der obengenannten Regeln zu verzeichnen ist.

Die unendlich große Anzahl der möglichen und auch die bedeutende Zahl der technisch verwandten Azofarbstoffe erklärt sich aus der großen Menge diazotierbarer Basen und kuppelnder Komponenten und aus der Tatsache, daß der Eintritt der Azogruppe in die Komponente oft zwei und mehrfach geschehen kann.

Färberische Eigenschaften der Azofarbstoffe. In färberischer Beziehung finden die basischen Farbstoffe zum Färben tannin- oder katanol[1]-gebeizter Baumwolle Verwendung. Die sauren Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle. In den Supramin- und Supranolfarbstoffen (I.G.) wie in den Polar- und Polarbrillantfarbstoffen (Gy) und Fullacidfarbstoffen (Ciba) liegen Reihen lichtechter, gut egalisierender, aber noch walkechter Wollfarbstoffe vor. Farbstoffe, welche Metallkomplexsalze bilden können und deren Färbungen in einem weiteren Bade in solche Farblacke übergeführt werden (Nachchromierung), dienen als Beizen- oder Chromierfarbstoffe zum Echtfärben von Wolle. Die Metachromfarbstoffe gestatten Färbung und „Nachchromierung" in gleichzeitigem Arbeitsgang. Metallkomplexsalze von Farbstoffen in Substanz [Neolanfarbstoffe (Ciba), Palatinechtfarbstoffe (I.G.)] stehen in der Echtheit den Chromierfarbstoffen etwas nach, gestatten aber einfachere Färbeweise. Von Dis- und Polyazofarbstoffen färben gewisse Reihen Baumwolle unmittelbar an (direktziehende, substantive oder Salzfarbstoffe und andere Namen). In den Sirius- und Siriuslichtfarbstoffen (I.G.) und Chlorantin- und Chlorantinlichtfarbstoffen (Ciba) sind Reihen besonders ausgezeichneter substantiver Farbstoffe auf den Markt gekommen. Auch Viscosekunstseide läßt sich mit substantiven Farbstoffen färben, während für Celluloseacetatseide u. a. unsulfurierte und sulfurierte Azofarbstoffe Verwendung finden und unter den Namen Cellit-, Cellitecht-, Celliton-, Cellitonechtfarbstoffe, Cellitazolfarbstoffe (I.G.), Setacylfarbstoffe (Gy), Cibacetfarbstoffe (Ciba) im Handel sind. Die Herstellung von Azofarbstoffen der Faser wird in größtem Maßstabe ausgeübt (Naphthol-AS-Färberei). Sulfurierte und unsulfurierte Farbstoffe dienen auch in der Mal- und Anstrichtechnik und in graphischen Gewerben als Pigmentfarbstoffe und auf Substraten niedergeschlagen als Körperfarben.

Zur Geschichte der Azofarbstoffe. Marksteine der Entwicklung sind die Erfindung der Azofarbstoffe selbst, die Auffindung substantiver Baumwollazofarbstoffe, die Einführung der Chromierfarbstoffe und die Herstellung der Naphthol-AS-Farbstoffe. Die heutige Zeit bringt manche wesentliche Verbesserung in bezug auf die Echtheit.

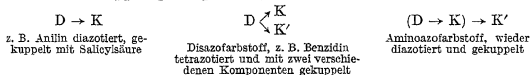
Wie schon bemerkt, ist Peter Griess der Entdecker der Diazotierungsreaktion von Aminen. Amino-azobenzol wurde unter dem Namen

[1] Katanole (I.G.) sind farblose Schwefelungsprodukte von Phenolen, welche substantive Eigenschaften besitzen und gegen Eisensalze unempfindlich sind. Sie dienen an Stelle von Tannin und Brechweinstein als Beize für Baumwolle.

Anilingelb von Simpson Moule und Nicholson in Hackney-Wick in den Handel gebracht. Martius entdeckte 1865 das Phenylenbraun, entstanden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin. Ihm folgte das Chrysoidin, 1876 von Witt[1] entdeckt, und dann die Oranges (Poirrier), Tropäolins, Ponceaux, Bordeaux, Echtrots u. a. m. Seit 1877 fällt Deutschland der größte Anteil an den Fortschritten zu. Böttiger fand 1884 den ersten direktziehenden Baumwollfarbstoff aus Benzidin und Naphthionsäure, das Kongorot. Diesem folgte eine Schar ähnlicher Farbstoffe, welche eine Umwälzung auf dem Gebiete der Baumwollfärberei hervorriefen. Anfang der neunziger Jahre erschienen die Chromierfarbstoffe auf dem Markt, bald nach dem Weltkriege die Neolan- und Palatinechtfarbstoffe. Kurz vor dem Weltkriege wurden die ersten Naphthol-AS-Farbstoffe (Griesheimer Rot) in den Handel gebracht. Nach dem Weltkriege ist auch die Aufgabe, Celluloseacetatseide einwandfrei zu färben, gelöst worden.

Die wissenschaftliche Bezeichnung der gewonnenen Verbindungen ist äußerst schwierig. Vorschläge in dieser Richtung sind u. a. von Bülow und Pauli wie auch von Bucherer gemacht worden, aber die aufgezeichnete Formel ist und bleibt immer noch der beste Ausdruck, da sich bis jetzt keine der vorgeschlagenen Benennungen bewährt hat.

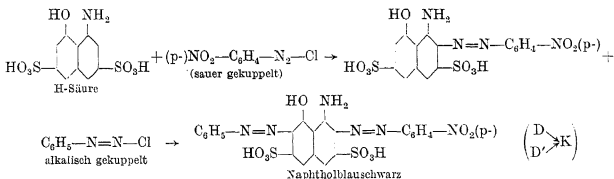
Die folgende Bezeichnung erscheint zweckmäßig (D = diazotierte Base, K = Kupplungskomponente):

$D \rightarrow K$	$D \genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow K}{\searrow K'}$	$(D \rightarrow K) \rightarrow K'$
z. B. Anilin diazotiert, gekuppelt mit Salicylsäure	Disazofarbstoff, z. B. Benzidin tetrazotiert und mit zwei verschiedenen Komponenten gekuppelt	Aminoazofarbstoff, wieder diazotiert und gekuppelt

Man teilt die Azofarbstoffe in Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffe ein.

Die Disazofarbstoffe lassen sich gliedern in

1. Disazofarbstoffe, erhalten durch aufeinander folgendes Kuppeln zweier gleicher oder zweier verschiedener Diazoverbindungen mit einer Komponente, welche fähig ist, zwei Azoreste aufzunehmen (primäre Disazofarbstoffe):

$$\underset{\text{H-Säure}}{HO_3S-C_{10}H_3(OH)(NH_2)-SO_3H} + \underset{\text{(sauer gekuppelt)}}{(p\text{-})NO_2-C_6H_4-N_2-Cl} \rightarrow HO_3S-C_{10}H_2(OH)(NH_2)(SO_3H)-N{=}N-C_6H_4-NO_2(p\text{-}) +$$

$$\underset{\text{alkalisch gekuppelt}}{C_6H_5-N{=}N-Cl} \rightarrow \underset{\text{Naphtholblauschwarz}}{C_6H_5-N{=}N-C_{10}H(OH)(NH_2)(SO_3H)_2-N{=}N-C_6H_4-NO_2(p\text{-})} \quad \left(\genfrac{}{}{0pt}{}{D\searrow}{D'\nearrow}K\right)$$

[1] Vgl. hierzu das Lebensbild Witts von Nölting: Ber. dtsch. chem Ges. **49**, 1763ff. (1916), worin der Anteil Roussins an der Entdeckung der Azofarbstoffe besprochen ist. Auch Bernthsen: Lebensbild von Caro, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1987 (1912).

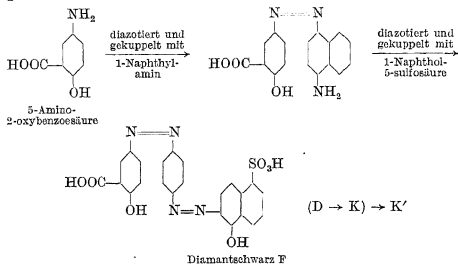
2. Disazofarbstoffe, entstanden durch Herstellen eines p-Amino-azofarbstoffes, Diazotieren und Kuppeln desselben mit einer Kupplungskomponente (sekundäre symmetrische Disazofarbstoffe):

NH_2 | HOOC— | OH — diazotiert und gekuppelt mit 1-Naphthylamin → N—N | HOOC— | OH NH_2 — diazotiert und gekuppelt mit 1-Naphthol-5-sulfosäure →

5-Amino-2-oxybenzoesäure

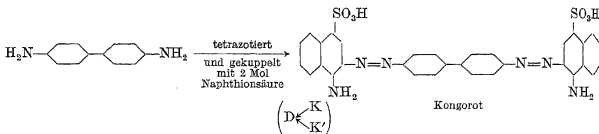
N=N, HOOC—, OH, N=N—, SO_3H, OH

(D → K) → K′

Diamantschwarz F

3. Disazofarbstoffe aus tetrazotierten p-Diaminen durch Kupplung mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen Phenol oder Amin, wobei die Kupplung in zwei getrennten Stufen erfolgen kann (sekundäre symmetrische Disazofarbstoffe):

H_2N—⟨⟩—⟨⟩—NH_2 — tetrazotiert und gekuppelt mit 2 Mol Naphthionsäure → SO_3H, NH_2, —N=N—⟨⟩—⟨⟩—N=N—, SO_3H, NH_2

(D<K, K′)

Kongorot

Monoazofarbstoffe.

Basische Azofarbstoffe. (Aminoazofarbstoffe.) p-Amino-azobenzol (Anilingelb, Spritgelb) entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Diazo-aminobenzol. Es bildet mit Säuren blaue, aber unbeständige Salze und ist als Farbstoff seiner Unechtheit halber nicht mehr in Gebrauch, findet jedoch zur Herstellung reiner Mono- und Disulfosäuren, von Disazofarbstoffen (Echtgelb, Säuregelb) und Indulinen Verwendung.

⟨⟩—N=N—⟨⟩—NH_2

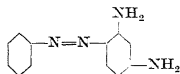
Bei der Darstellung von p-Amino-azobenzol wird o-Amino-azobenzol in geringem Maße gebildet. Die Reindarstellung[1] ist auf einem Umwege geglückt.

Dimethylamino-azobenzol (Buttergelb) ist das Dimethylderivat des Amino-azobenzols (aus diazotiertem Anilin und Dimethylanilin) und dient zum Färben von Kunstbutter.

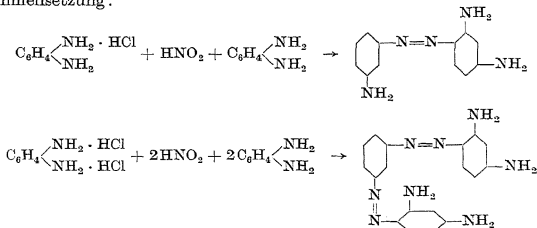
[1] Witt, F. H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2380 (1912).

Chrysoidin (Caro 1875) entsteht aus diazotiertem Anilin und m-Phenylendiamin.

Es färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle orange an und dient insbesondere in der Lederfärberei. Trotz seiner Unechtheit findet es noch Verwendung.

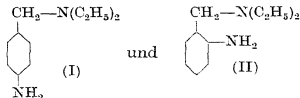
$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_3(NH_2)_2$$

Bismarckbraun (Vesuvin, Phenylenbraun) (Martius 1863). Läßt man auf salzsaures m-Phenylendiamin (3 Mol.) eine Natriumnitritlösung (2 Mol) wirken, so bilden sich Gemische von Farbstoffen folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH_2 \cdot HCl}{NH_2} + HNO_2 + C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} \rightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3(NH_2)_2$$

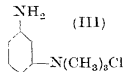
$$C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH_2 \cdot HCl}{NH_2 \cdot HCl} + 2HNO_2 + 2C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} \rightarrow (H_2N)_2C_6H_3{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3(NH_2)_2$$

Der auf solche Weise hergestellte Handelsfarbstoff enthält den Disazofarbstoff als überwiegenden Bestandteil. Er findet, wie das Chrysoidin, in der Baumwollfärberei und Lederfärberei sowie als Druckfarbe Verwendung. Die Anwendung von salzsaurem m-Phenylendiamin zum Nachweis von salpetriger Säure im Wasser beruht auf der Bildung dieses Farbstoffes.

Basische Farbstoffe entstehen weiter, wenn man fett-aromatische Basen, wie Diäthyl-benzylamin $C_6H_5{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$, nitriert und die Nitroverbindung reduziert, wobei man ein Gemisch der Verbindungen (I) und (II) erhält.

$$H_2N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 \quad \text{(I)} \qquad \text{und} \qquad H_2N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 \quad \text{(II)}$$

Durch Diazotieren und Kuppeln dieser Basen mit 2-Naphthol entsteht das Tanninorange R (C) und mit Resorcin das Neuphosphin G (C). Infolge Anwesenheit von tertiären Aminogruppen sind beide Farbstoffe basisch, sie färben Leder und tannierte Baumwolle orange bzw. gelb.

Das gleichen Zwecken dienende Azophosphin GO (M) entsteht, wenn man m-Nitranilin methyliert, die erhaltene Verbindung reduziert und das entstandene Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorid (III) diazotiert und mit Resorcin kuppelt.

$$H_2N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_3Cl \quad \text{(III)}$$

Auch das Indoinblau (B) oder Janusblau (M) verdient Erwähnung, das aus diazotiertem Safranin (s. d.) und 2-Naphthol entsteht und tannierte Baumwolle indigoblau anfärbt. Bei diesen Farbstoffen vertritt das diazotierbare, stark basische Safranin die obenerwähnte Ammoniumbase.

Die Färbungen können durch Reduktion (Spaltung in rotes Safranin und auswaschbares Aminonaphthol) rot geätzt werden.

Auch andere unter dem Namen Janusfarbstoffe (M) in den Handel gebrachte Farbstoffe gehören hierher. Sie sind aber Disazofarbstoffe aus der diazotierten Base m-Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorid oder diazotiertem Safranin, welches mit weiter diazotierbaren Basen gekuppelt wird. Die so erhaltenen Zwischenprodukte werden dann nochmals meist mit Phenolen gekuppelt. Die dabei gebildeten Farbstoffe färben in schwach essigsaurem Bade Baumwolle an und können auch in saurem Bade zum Decken der Baumwolle in Halbwollware Verwendung finden.

Janusrot ist m-Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorid → m-Toluidin → 2-Naphthol. Bei Janusbraun ist an Stelle von 2-Naphthol Chrysoidin getreten. Es ergibt sich, daß bei den basischen Farbstoffen gelbe bis orange Töne erzielbar sind, nur in Ausnahmefällen (Janusfarbstoffe) rote und blaue.

Neuerdings ist die Gruppe (I), wo B den Rest einer starken Base, z. B. Pyridin, bedeutet, also Pyridylarylverbindungen, in Farbstoffe, z. B. p-Nitranilin → 2-Naphthol, nach Reduktion der Nitrogruppe eingeführt worden, wobei stark basische Farbstoffe[1] entstehen.

$$—NH—CO—CH_2—N{=}B \quad (I) \quad \text{(mit Ac an N)}$$

Zum Färben von Celluloseacetatseide können Aminoazoverbindungen Verwendung finden, welche, ohne in Lösung zu sein, in feinster Verteilung im Färbebad auf der Faser aufziehen (Cellitfarbstoffe [I.G.]) und auch noch auf der Faser diazotiert (Cellitazolfarbstoffe [I.G.]) und mit Entwicklern, z. B. Entwickler ON = 2-3-Oxynaphtoesäure entwickelt und damit in ihrer Echtheit verbessert werden können. Mit der Einführung von Sulfogruppen in Azofarbstoffen verringert sich allmählich die Fähigkeit, auf Celluloseacetatseide zu ziehen.

Saure Azofarbstoffe. Echtgelb oder Säuregelb ist das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Amino-azobenzol, und zwar ein Gemisch der Mono- und Disulfosäure, in welchem die Disulfosäure überwiegt:

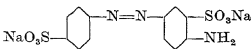
$$NaO_3S—C_6H_4—N{=}N—C_6H_3(SO_3Na)(NH_2)$$

Das Echtgelb fand früher vielfache Verwendung als saurer Wollfarbstoff in Form des Natriumsalzes. Die Färbungen damit zeichnen sich durch geringe Wasch- und Lichtechtheit aus. Echtgelb dient daher heute nur noch zur Herstellung von Disazofarbstoffen.

Helianthin (Orange III, Methylorange) entsteht aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin. Obwohl mit ihm ein schönes Orange erzeugbar ist, wird seine Verwendung durch die große Säureempfindlichkeit unmöglich gemacht, weshalb es nur als Indicator gebraucht wird.

Tropäolin 00 (Orange IV, Neugelb extra), aus Sulfanilsäure und Diphenylamin, wird verwandt, obwohl es säureempfindlich ist.

Isomer, lichtechter und von etwas mehr gelbem Ton, ist das Metanilgelb (Victoriagelb), das aus Metanilsäure mit Diphenylamin entsteht. Läßt man auf diesen Farbstoff oder auf die Nitrosamine von

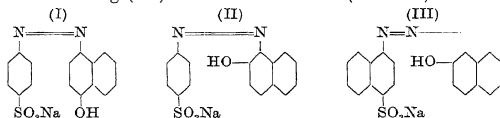
---

[1] DRP. 473526 (Gy) Frdl. **16**, 1036.

Tropälin 00 oder ähnlicher Farbstoffe Salpetersäure wirken, so erhält man je nach der Art der Einwirkung wechselnde Gemische von Nitroprodukten, welche die Nitrogruppen im Diphenylaminkern enthalten. Diese Farbstoffe, welche zum Druck auf Wolle und Seide und in der Lederfärberei als Azoflavin, Azogelb, Azosäuregelb, Indischgelb oder Citronin Verwendung finden, sind säureecht.

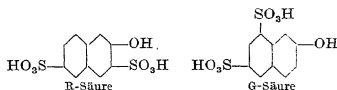
Das p-Oxy-azobenzol $C_6H_5—N=N—C_6H_4—OH$ ist in Form seiner Sulfosäure (entstanden durch Sulfurierung des aus Phenol und diazotiertem Anilin erhaltenen Oxy-azobenzol oder durch Kupplung von Sulfanilsäure mit Phenol) als Tropäolin Y bekannt, aber nicht mehr im Handel.

Orange I ist das Einwirkungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure auf 1-Naphthol und besitzt die Konstitution (I), während Orange II aus 2-Naphthol entsteht (II); letzteres findet als meist gebrauchtes Orange große Verwendung und ist im Gegensatze zu Orange I alkaliecht (β-Naphtholfarbstoff!).

Die Verbindung (III) ist das Echtrot A (Roccelin).

(I) N=N, SO_3Na, OH — (II) N=N, HO—, SO_3Na — (III) N=N—, HO—, SO_3Na

Caro 1877 und Baum 1878 lehrten, an Stelle des Anilins seine Homologen und an Stelle der Anilinsulfosäure Naphthionsäure[1] und an Stelle der Phenole bzw. des 2-Naphthols die beiden 2-Naphtholdisulfosäuren R und G zu verwenden; so kam man zu wertvollen roten Wollfarbstoffen, die heute noch viel benutzt werden und zuerst als Cochenilleersatz Anwendung fanden.

HO_3S—, —OH, —SO_3H R-Säure; SO_3H, —OH, HO_3S— G-Säure

Die Bezeichnung G und R gibt an, daß mit der Disulfosäure G gelbstichigere, mit der Disulfosäure R rötere, also mehr nach Blau liegende Töne erhalten werden.

[1] Übersicht über die wichtigsten vom Naphthalin abgeleiteten Naphthylamin- und Naphtholsulfosäuren, welche als Komponenten Verwendung finden.

I. Aminonaphthalinsulfosäuren $NH_2:SO_3H$.

1-2-, 1-4-(Naphthionsäure), 1-5-(Laurent), 1-6-(Cleve), 1-7-(Cleve), 1-8-(Perisäure, Schöllkopf), 2-1-(Tobias), 2-5-(Dahl), 2-6-(Brönner), 2-7-(F), 2-8-(Badische), 1-Amino-3-6-(Freund), 1-Amino-3-8-(Aminonaphthalinsulfosäure ε), 2-Amino-3-6-(Amino-R-Säure).

II. Naphtholsulfosäuren $OH:SO_3H$.

1-4-(Nevile-Winther), 1-5-, 1-8-, 2-6-(Schäffer), 2-7-(F), 2-8-(Croceinsäure), 1-Oxy-3-6-(Gürke und Rudolf), 1-Oxy-3-8-(Andresen, Naphtholdisulfosäure ε), 2-Oxy-3-6-(R), 2-Oxy-6-8- (G), 1-8-Dioxy-4-(Dioxynaphthalinsulfosäure S), 1-8-Dioxy-3-6-(Chromotropsäure), 2-8-Dioxy-6-(Dioxy-G-Säure).

III. Aminonaphtholsulfosäuren $NH_2:OH:SO_3H$.

1-Amino-2-oxy-4-, 1-Amino-2-oxy-6-, 1-Amino-5-oxy-7-(M), 1-Amino-8-oxy-4-(S), 2-Amino-5-oxy-7-(J), 2-Amino-8-oxy-6-(γ), 1-Amino-8-oxy-2-4-(SS, Chicagosäure), 1-Amino-8-oxy-3-6-(H), 1-Amino-8-oxy-4-6-(K).

Mit dieser Entdeckung beschleunigte sich der Ausbau der Chemie des Naphthalins, welcher der Farbstoffsynthese eine Fülle von Azokomponenten brachte.

Auch hier ist wieder zu betonen, daß die β-Naphtholfarbstoffe alkaliechter sind als die α-Naphtholfarbstoffe, soweit letztere p-Oxy-azofarbstoffe sind.

Eine Gegenüberstellung von Farbstoffen aus R- und G-Säure lehrt die vielfachen Möglichkeiten und auch den Unterschied zwischen R- und G-Säure; man ersieht deutlich, wie G-Säure erst mit Naphthalin-diazoverbindungen die roten Töne ergibt, welche R-Säure schon mit Benzol-diazoverbindungen liefern kann.

Mit G-Säure:
Anilin → G-Säure = Orange G (M)
1-Naphthylamin → „ = Krystallponceau (A)
Naphthionsäure → „ = Cochenillerot A (B)

Mit R-Säure:
Anilin → R-Säure = Ponceau G (B) (M)
1-Naphthylamin → „ = Bordeaux B
Naphthionsäure → „ = Amaranth.

Läßt man die diazotierte Komponente unverändert und ändert die kuppelnde Komponente aus Naphtholsulfosäuren bzw. ersetzt sie durch die H-Säure, so kann man ebenfalls den Farbton stufenweise nach Rot verschieben, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Anilin → β-Naphthol-disulfosäure G = Orange G (M)
„ → β-Naphthol-disulfosäure R = Ponceau G (B) (M)
„ → Chromotropsäure = Chromotrop 2 R (M)
„ → H-Säure = Echtsäurefuchsin (B) (By)

Die Entdeckung dieser Farbstoffe, welche als Ponceaux, Scharlachs, Bordeaux, Echtrots usw. in den Handel kamen und sich durch große Schönheit verbunden mit Billigkeit auszeichneten, war von ausschlaggebender Wichtigkeit für die Färberei.

Es war verständlich, daß man auch andere β-Naphtholsulfosäuren in Betracht zog; zur Darstellung wertvoller α-Naphtholfarbstoffe kann man dagegen von der Tatsache Gebrauch machen, daß α-Naphtholsulfosäuren mit einer Sulfogruppe in Stellung 3 oder 5 in Stellung 2 und nicht in Stellung 4 kuppeln, z. B. Palatinscharlach A (B) aus m-Xylidin und 1-Naphthol-3-6-disulfosäure.

Die Erzielung violetter bis blauer Farbstoffe gelang erst, als man die Darstellung der peri- (1-8-) Derivate der Naphthalinreihe erreicht hatte und sie als Komponente verwandte. Es waren dies 1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure und 1-8-Dioxynaphthalin-3-6-disulfosäure (Chromotropsäure), ferner die 1-8-Aminonaphthol-disulfosäuren (H- und K-Säure). So ergeben Kupplungen mit Chromotropsäure als Kupplungskomponente folgendes Bild:

Chromotrop 2 R = Anilin → Chromotropsäure = rot
„ 2 B = p-Nitranilin → „ = blaurot

Chromotrop	6 B =	Acetyl-p-phenylen-diamin →	Chromo-tropsäure	= violettrot
,,	10 B =	1-Naphthylamin →	desgl.	= rotviolett
Viktoriaviolett	4BS =	p-Phenylendiamin →	,,	= blauviolett
Azosäureblau	3 B =	p-Amino-dimethyl-anilin →	,,	= blau.

Kupplungen mit H-Säure als Diazotierungskomponente:

H-Säure → Äthyl-1-naphthylamin	= Lanacylviolett (C)
,, → 1-5-Aminonaphthol	= Lanacylblau BB (C)
,, → Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfosäure	= Sulfonsäureblau R (By)
,, → Tolyl-1-naphthylamin-8-sulfosäure	= Tolylblau SB (M).

Ein weiterer Fortschritt ist die Verwendung der (N)-Acetyl-H-Säure, der sauer angekuppelten γ-Säure und der (N)-p-Toluol-sulfo-H-säure

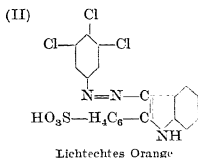
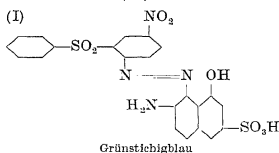
Anilin → (N)-Acetyl-H-Säure	= Amidonaphtholrot G (M)
p-Aminoacetanilid → (N)-Acetyl-H-Säure	= Amidonaphtholrot 6 B (M)
1-Nitro-4-aminobenzol-3-sulfosäure → γ-Säure	= Erioviolett RL (Gy)
Anilin → (N)-p-Toluolsulfo-H-Säure	= Brillantsulfonrot B (S).

Neuere Kombinationen sind mit m-Aminobenzoesäureanilid, m-Aminobenzaldehyd, mit Sulfonen und Sulfamiden ausgeführt worden. Wahrscheinlich sind unter den Supramin- und Supranolfarbstoffen (I.G.) solche Farbstoffe im Handel. Als Beispiel sei genannt der Farbstoff[1] (I), ferner als Kupplungskomponente[2] noch Phenylindolsulfosäuren, z. B. in der Kombination (II).

(I) NO_2; SO_2; N=N; OH; H_2N; SO_3H

Grünstichigblau

(II) Cl; Cl; Cl; N=N—C; $HO_3S—H_4C_6—C$; NH

Lichtechtes Orange

Lackfarbstoffe, Pigmentfarbstoffe, Körperfarben. Man hat Monoazofarbstoffe zur Herstellung von Körperfarben herangezogen, wie sie in der Mal- und Anstrichtechnik, in der Tapetenindustrie, im Buch- und Steindruck und neuerdings für Kautschuk gebraucht werden. Die Anforderungen an solche Farbstoffe sind aber von denen für Anfärbung von Textilien verschieden, weil entweder völlige Unlöslichkeit in Wasser (Pigmentfarbstoffe) oder die Möglichkeit gefordert werden muß, an und für sich lösliche Farbstoffe in schwerlösliche oder gar unlösliche Metallsalze, z. B. von Calcium oder Barium, überzuführen (Farblacke) und sie gleichzeitig an eine Unterlage (Substrat) befestigen zu können. Wichtig ist für solche Farbstoffe die Streich-, Druck- und Deckfähigkeit,

[1] DRP. 517437 Frdl. 17, 1015. — [2] DRP. 501107 Frdl. 17, 1019.

die Kalkbeständigkeit (Tapetendruck und Anstrichfarben!) und eine weitgehende Unlöslichkeit in Alkohol und den zur Ölfarbenherstellung benutzten Ölen mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Überlackierung mit weißer Ölfarbe; dabei darf kein Ausbluten in die letztere stattfinden. Endlich spielt die Lichtechtheit eine große Rolle.

P. Julius[1] (B) hat zuerst die Bedingungen für diese Industrie klar erkannt und die Farbstofforschung systematisch darauf eingestellt. Ernst und Schirmacher (M) haben das Bedürfnis fast gleichzeitig gesehen und waren am Ausbau der Gruppe beteiligt.

Farbstoffe, welche für diese Zwecke geschaffen wurden, sind:

Litholrot R (B) 2-Naphthylamin-1-sulfosäure → 2-Naphthol,

ferner solche aus halogenierten oder nitrierten Sulfosäuren des Anilins und Toluidins, bei welchen, wie bei Litholrot, die Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe steht, in der Kombination mit 2-Naphthol:

Lackrot P (M) 1-Nitro-4-amino-benzol-3-sulfosäure → 2-Naphthol,

Lackrot C (M) 1-Methyl-2-chlor-5-aminobenzol-4-sulfosäure-2-Naphthol.

Auch Kombinationen mit R-Säure sind vor allem gut verwendbar, so mit der als Komponente hier wertvollen Anthranilsäure im Pigmentscharlach 3 G (M), ferner Farbstoffe, bei denen die p- und eine m-Stellung zur Aminogruppe in der Diazokomponente durch Halogen- oder die Nitrogruppe besetzt ist. Für Töne von Bordeaux bis Violett sind Verbindungen wie Benzyl-p-phenylendiaminsulfosäure mit R-Säure kombiniert zweckmäßig.

Für rote bis violette Töne im lithographischen Druck finden die Anthosine (B) aus 1-Benzoylamino-8-naphthol-4-6-disulfosäure an Stelle von R-Salz Verwendung, z. B.:

Anthosin B (B) 3-Chlor-1-aminobenzol → 2′-4′-Dichlorbenzoyl-1-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure.

Kombinationen mit 2-3-Oxynaphthoesäure als Kupplungskomponenten sind die Litholrubine (B), verschiedene Permanentrotmarken (A), Lackbordeaux B (M), Hansarubin (M) u. a. m.; auch sie sind ölecht.

Litholrubin B (B) ist 1-Methyl-4-aminobenzol-3-sulfosäure → 2-3-Oxynaphthoesäure.

Die Entwicklung ging dann weiter zu unsulfurierten Farbstoffen (Pigmentfarbstoffen), die in organischen Lösungsmitteln so unlöslich sind, daß sie genügende Alkohol- und Ölechtheit besitzen. Einer der wichtigsten dieser Farbstoffe ist Helioechtrot RL (By) 1-Methyl-3-nitro-4-aminobenzol → 2-Naphthol.

Es scheint, daß die Ölunlöslichkeit von dem Vorhandensein einer Nitrogruppe in o-, seltener p-Stellung zur Aminogruppe in der Diazokomponente bei solchen 2-Naphthol-Kombinationen bedingt ist. Dahin gehören weiter Litholechtorange (B), Permanentrot R und 2 G (A). Weiter hat sich gezeigt, daß auch Farbstoffe ohne Nitrogruppen den Anforderungen bei Verwendung von Aniliden der 2-3-Oxynaphthoesäure als Kupplungskomponenten (Grelarot [Gr-E]) entsprechen. Für rein gelbe Töne kommen aus Acetessigsäureanilid erhaltene Farbstoffe in Frage (s. unter Pyrazolonfarbstoffe).

[1] Vgl. Blangey: Die Entwicklung der Lackfarbstoffe. Z. angew. Chem. **40**, 1127 (1927).

Beizen- und Chromier-Azofarbstoffe. Die sauren Azofarbstoffe sind um so waschechter, je geringer ihre Löslichkeit in Wasser ist. Begrenzt wird die Möglichkeit, diese Eigenschaft zur Herstellung für bestimmte Zwecke genügend echter Farbstoffe auszunutzen durch die Tatsache, daß das Egalisierungsvermögen mit der Zunahme der Schwerlöslichkeit leidet, obwohl es nicht nur davon allein abhängig ist. Immerhin steht die Pottingechtheit (Echtheit gegen heißes Wasser) im Gegensatz zum Egalisierungsvermögen. Die Verbesserung der Wasch- wie der Walk- und schließlich auch der Lichtechtheit kann erzielt werden durch Vorbeize der Wollfaser mit Metallsalzen, insbesondere Chromsalzen, oder durch die nachträgliche Befestigung des Farbstoffes auf der Faser mit solchen Metallsalzen („Nachchromierung"), allerdings auf Kosten der Reinheit des Tones. Da es sich nach den in der Einleitung unter „Beziehungen zwischen farbigen Verbindungen und Textilfasern" gemachten Ausführungen um die Bildung komplexer Metallsalze handelt, so müssen die Farbstoffe, welche hierfür Verwendung finden, die zur Erzeugung solcher Farblacke entsprechenden Gruppen besitzen. Es kommen daher in Frage Kombinationen mit o-Oxycarbonsäuren, z. B. Salicylsäure, als Kupplungskomponente, ferner die o-Oxyazofarbstoffe, und zwar Farbstoffe aus o-Aminophenolen als Diazotierungskomponente und Phenolen oder Aminen als Kupplungskomponente.

Bei der Salicylsäuregruppe beschränkt sich die Mannigfaltigkeit auf die Verwendung von Salicylsäure und Kresotinsäure und auf die Einführung von Aminogruppen in die Salicylsäure, um sie als Diazokomponente zu verwenden. Es kann zweckmäßig sein, die Salicylsäurekomponente „extern" anzuordnen, so daß sie in keiner unmittelbaren Nachbarschaft zur Azogruppe steht. Solche Farbstoffe erleiden beim Nachchromieren auf der Faser keine Farbänderung. Ferner ist die Anthranilsäure als Diazotierungskomponente von Bedeutung.

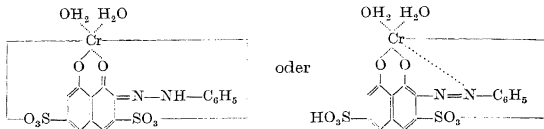
Chromierfarbstoffe aus o-Aminophenolen sind in großer Zahl dargestellt worden und ungleich wertvoller. Es lassen sich alle wichtigen Töne bis auf rein gelbe gewinnen. Unter den o-Aminophenolen der Benzolreihe haben Nitro- und Chlorderivate den Vorzug, weil sie sattere Färbungen geben, auch wird der Farbton durch eine Sulfogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe in der Kupplungskomponente günstig beeinflußt. Wichtige Komponenten sind: 4-Chlor-2-aminophenol, 4-Nitro-2-aminophenol, 5-Nitro-3-amino-4-oxy-1-methylbenzol, 2-Aminophenol-4-sulfosäure und 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure.

In der Naphthalinreihe ist als wichtige Diazokomponente die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und deren 6-Nitroderivat zu nennen.

Eine Sonderstellung nehmen die Chromotrope ein, Farbstoffe aus 1-8-Dioxynaphthalinderivaten (Chromotropsäure) als Kupplungskomponenten, welche ihres Preises halber für solche Färbungen kaum mehr in Betracht kommen. Die Chromierung solcher Färbungen erfolgte mit Chromatlösungen, wobei ein starker Farbenumschlag, z. B. von Rot nach Blau, eintritt, so daß man Zweifel haben kann, ob es sich lediglich um Komplexsalzbildung handelt. Neuere Arbeiten[1] haben ergeben,

[1] Albrecht: Z. angew. Chem. **41**, 617 (1928). — Rosenhauer, Wirth, Königer: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2717 (1929).

daß beim Aufziehen der farblosen Chromotropsäure auf der Faser und Nachchromieren mit Chromaten [Chromogen I (M)] auf der Faser sich ein brauner Farblack bildet, dem die 8-Oxy-1-4-naphthochinon-3-6-disulfosäure zugrunde liegt. Ferner ist es wahrscheinlich, daß der Chromlack des Chromotrop 2 R (Anilin → Chromotropsäure) mit Chromaten oder Chromisalzen einer der beiden folgenden Formeln entspricht:

OH_2 H_2O — Cr — O O — $=N—NH—C_6H_5$ — $O_3S—$ … $—SO_3$ oder OH_2 H_2O — Cr — O O — $—N{=}N—C_6H_5$ — $HO_3S—$ … $—SO_3$

also ein einfaches Komplexsalz des Farbstoffes ist.

Endlich hat sich ergeben, daß das rote Chromotrop FB (M) Naphthionsäure → 1-Naphthol-4-sulfosäure nur mit Chromaten, nicht mit Chromisalzen einen blauen Lack gibt. Der zugrunde liegende Farbstoff scheint eine weitere Hydroxylgruppe in der 2-Stellung der Diazokomponente zu enthalten, weil der Farblack eines solchen Farbstoffes 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure → 1-Naphthol-4-sulfosäure die bekannte 4-Sulfosäure des Eriochromblauschwarz B (Gy) ist, deren Lack mit dem des Chromotrop FB übereinstimmt. Durch diese Untersuchungen sind daher drei Möglichkeiten der Veränderung der Chromierfarbstoffe nachgewiesen, Oxydation, einfache Bildung des Chromkomplexsalzes und letztere unter Einfügung einer weiteren Hydroxylgruppe durch Oxydation.

Der Nachteil der Chromierfarbstoffe liegt in der etwas größeren Beanspruchung der Faser durch die längere Dauer des Färbeprozesses und einer möglichen Schädigung durch Chromate. Einen Fortschritt bedeutete deshalb die Herstellung von Metachromfarbstoffen (A), welche in einem Bade die Färbung und Nachchromierung durch den Zusatz der Metachrombeize (Ammoniumbichromat) gestatten. Soweit die Konstitution solcher Farbstoffe bekanntgeworden ist, enthalten sie entweder eine Salicylsäurekomponente oder Pikraminsäure als Diazokomponente.

Endlich hat man mit großem Erfolg Metallkomplexsalze[1] chromierfähiger Farbstoffe selbst hergestellt, welche sich in den Echtheitseigenschaften an die nachchromierbaren Farbstoffe anschließen, aber im Ton etwas reiner sind. Neolanfarbstoffe (Ciba) und Palatinechtfarbstoffe (I.G.) sind chromhaltige, Lanasolfarbstoffe (Ciba) kupferhaltige Farbstoffe. Die Patente der letzten Jahre geben einen Überblick über die Verfahren zur Herstellung aus Farbstoff und Metallsalzen und die zur Anwendung gekommenen Farbstoffe.

[1] Der Gedanke ist ursprünglich von R. Bohn in den Erganon- und Erganfarbstoffen (B), welche durch Einwirkung von Chromsalzen auf Oxyanthrachinonsulfosäuren und chromierbare Azofarbstoffe entstehen, verwirklicht und für Zwecke des Baumwolldruckes verwertet worden, weil die Komplexsalze die Eigenschaft besitzen, sich schon durch kurzes Dämpfen oder Alkalipassage auf der Faser befestigen zu lassen. [Nachruf für Bohn: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, A., 29 (1923).]

Einzelne Farbstoffe[1]:

Alizaringelb GG (M) = m-Nitranilin → Salicylsäure,
(ältester von Nietzki erfundener Farbstoff dieser Reihe)

Alizaringelb 4 G (M) = o-Anisidin → Salicylsäure,
(beide Ersatz für Kreuzbeerengelb)

Eriochromflavin A (Gy) = Azosalicylsäure,

Eriochromphosphin R (Gy) = 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfosäure → Salicylsäure,

Echtbeizengelb (B) = 2-Naphthylamin-5-sulfosäure → Salicylsäure oder Kresotinsäure,

Säurealizarinschwarz R (M) = 2-Amino-6-nitrophenol-4-sulfosäure → 2-Naphthol,

Eriochromblauschwarz B (Gy) = 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure → 1-Naphthol,

Eriochromschwarz T (Gy) = 1-Amino-6-nitro-2-naphthol-4-sulfosäure → 1-Naphthol,

Diamantschwarz PV (By) = 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfosäure → 1-5-Dioxynaphthalin,

Metachrombraun B (A) = Pikraminsäure → m-Phenylendiamin
und andere Diamine.

Auch Disazofarbstoffe, welche im folgenden Abschnitt zusammenfassend behandelt werden, sind in Verwendung:

Diamantschwarz F (By) = 2-Oxy-5-aminobenzol-1-carbonsäure → 1-Naphthylamin → 1-Naphthol-5-sulfosäure,

Eriochromverdon A (Gy) = Sulfanilsäure → 3-Amino-4-kresol → 2-Naphthol,

Anthracengelb C (C) = Thioanilin ↗ Salicylsäure, ↘ Salicylsäure.

Von Neolanblaumarken ist bekannt:

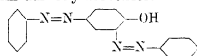
Neolanblau B (Ciba) = Chromverbindung von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure → 2-Naphthol [Eriochromblauschwarz R (Gy)].

Andere Neolanblau- und -schwarzmarken sollen 1-Oxy-naphthalin-8-sulfamid enthalten.

Disazo- und Polyazofarbstoffe.

Die Betrachtung der Disazofarbstoffe erfolgt nach der in der Einleitung besprochenen Klasseneinteilung. Wenn auch darunter die färberische Übersicht leidet, so ist dem Zwecke dieses Buches entsprechend der chemische Zusammenhang gewahrt.

Primäre Disazofarbstoffe. Die einfachste Verbindung bildet sich durch Einwirkung von diazotiertem Anilin auf Oxy-azobenzol:

Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf einen Oxy- oder Amino-azofarbstoff.

[1] Die Farbstoffe kommen als Palatinchromfarbstoffe (I.G.), Chromechtfarbstoffe (Ciba), Eriochromfarbstoffe (Gy) in den Handel. Ältere Namen sind Säurealizarinfarbstoffe (M) und Anthracenchromfarbstoffe (C).

Die in dieser Gruppe erzielten Färbungen beschränken sich im wesentlichen auf Braun und Blauschwarz, letzteres kommt als Ersatz des Blauholzes in Betracht, zumal die Farbstoffe gute Wasch- und Walkechtheit besitzen. Die Verschiebung des Farbtones nach Schwarz ist durch die mittelständige Naphthalingruppe bedingt.

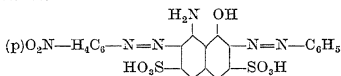
Einzelne Farbstoffe.

Lederbraun (Gr-E) = p-Phenylendiamin ↘ p-Phenylendiamin ↗ m-Phenylendiamin, entweder aus diazotiertem p-Nitranilin, Kupplung und vorsichtige Reduktion des gebildeten Disazofarbstoffes oder aus Mono-acetyl-p-Phenylendiamin, Kupplung und Abspaltung der Acetylgruppe.

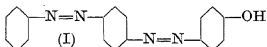
Resorcinbraun (A) (K) = m-Xylidin ↘ Sulfanilsäure ↗ Resorcin.

Naphtholblauschwarz S (C) (und andere Namen) p-Nitranilin (sauer gekuppelt) ↘ Anilin (alkalisch gekuppelt) ↗ H-Säure von der Konstitution:

$$(p)O_2N—H_4C_6—N{=}N—C_{10}H_2(NH_2)(OH)(SO_3H)_2—N{=}N—C_6H_5$$

(Naphthalinkern mit H_2N, OH, HO_3S, SO_3H)

und ähnliche Säureschwarz.

Sekundäre unsymmetrische Disazofarbstoffe. Der einfachste Farbstoff dieser Art (I) entsteht durch Einwirkung von Phenol auf diazotiertes Amino-azobenzol.

$$C_6H_5—N{=}N—C_6H_4—N{=}N—C_6H_4—OH \quad (I)$$

Alle aus Amino-azobenzol, (-toluol) oder (-xylol) hergestellten und mit Naphtholresten gekuppelten Verbindungen zeigen rote Färbungen. Hier steht in der Mitte zwischen den Azogruppen ein Benzolkern. Steht dagegen in der Mitte zwischen den Azogruppen ein Naphthalinkern, so erhält man schwarze Farbstoffe. Die ersten schwarzen Farbstoffe wurden so erzeugt.

Als Mittelkomponente kommen in Betracht: m-Toluidin, 3-Amino-4-kresolalkyläther, 1-Naphthylamin und Clevesäure.

Hierher gehören eine Anzahl roter, sehr waschechter Farbstoffe, die Biebricher Scharlache und Croceine u. a. heißen:

Sudan III (A) Amino-azobenzol → 2-Naphthol (granat)
Tuchrot G (By) Amino-azobenzol → 1-Naphthol-4-sulfosäure (rot)
Tuchrot B (By) Amino-azotoluol → 1-Naphthol-4-sulfosäure (rot)
Brillantcrocein M (C) Amino-azobenzol → 2-Naphthol-6-8-disulfosäure (rot)
Tuchrot B (Gr-E) Amino-azotoluol → 2-Naphthol-3-6-disulfosäure (braunrot).

Farbstoffe[1] aus Amino-azobenzolsulfosäure sind:

Tuchscharlach G (K) Amino-azobenzol-monosulfosäure → 2-Naphthol (rot)

[1] Es ist bemerkenswert, daß diese Farbstoffe schon so viel Verwandtschaft zur Baumwollfaser zeigen, daß sie ohne Beize auf Baumwolle aufziehen.

Doppelscharlach (K) [Biebricher Scharlach[1]] Amino-azobenzol-disulfosäure → 2-Naphthol (bläulichrot)

Croceinscharlach 3 B (By) Amino-azobenzolsulfosäure → 2-Naphthol-8-sulfosäure.

Von den schwarzen Farbstoffen ist zu erwähnen:

Viktoriaschwarz B (By) Sulfanilsäure → 1-Naphthylamin → 1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure

Naphthylblauschwarz N (C) 1-Naphthylamin-4-6-(7-)disulfosäure → 1-Naphthylamin → 1-Amino-2-naphthol-äthyläther

Naphtholschwarz B (C)[2] 2-Naphthylamin-6-8-disulfosäure → 1-Naphthylamin → 2-Naphthol-3-6-disulfosäure

Naphthylaminschwarz D (C) 1-Naphthylamin-3-6-disulfosäure → 1-Naphthylamin → 1-Naphthylamin

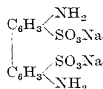
Nerol 2 B (A) = 4-Amino-diphenylamin-2-sulfosäure → 1-Naphthylamin → 2-Naphthol-6-sulfosäure

Sulfoncyaninschwarz B (By) = 1-Naphthylamin-5-sulfosäure → 1-Naphthylamin → 1-Phenylamino-naphthalin-8-sulfosäure

Diaminogenblaufarbstoffe (C) werden aus 1-Acetylamino-4-amino-naphthalin-7-sulfosäure erhalten, so Diaminogenblau BB (C) = 1-Acetylamino-4-aminonaphthalin-7-sulfosäure → 1-Naphthylamin → 2-Naphthol-6-sulfosäure. Man spaltet die Acetylgruppe ab, färbt auf ungebeizter Baumwolle auf, diazotiert auf der Faser und entwickelt mit 2-Naphthol (wertvolles Blau). Die weitere Diazotierung ist möglich, weil es sich um einen p-Aminoazofarbstoff handelt.

Sekundäre symmetrische Disazofarbstoffe (substantive Baumwollfarbstoffe und verwandte Klassen). Diese Farbstoffe leiten sich meist von Diaminen ab, welche zweimal diazotiert (tetrazotiert) und zweimal mit ein und derselben oder zwei verschiedenen Komponenten gekuppelt sind. Daneben sind fast alle diejenigen Disazofarbstoffe eingeordnet, welche die gleichen, äußerst merkwürdigen und wertvollen Eigenschaften haben wie die erstgenannten Azofarbstoffe aus Diaminen.

Die bisher besprochenen Azofarbstoffe lassen sich fast durchweg auf Baumwolle nicht[3] oder nur in einzelnen Fällen mit Hilfe von Tannin-, Brechweinstein- oder Metalloxydbeizen befestigen, während die in die neue Gruppe fallenden ohne Zuhilfenahme von Beize auf Baumwolle in neutralem oder schwach alkalischem Bade aufziehen. Der erste Farbstoff dieser Art, welcher aber von keiner technischen Bedeutung war, entstand durch Kupplung von Benzidin-disulfosäure mit Naphthylaminen, entdeckt von Peter Griess[4], ihm folgte der erste technisch wertvolle Farbstoff von P. Böttiger aus Benzidin selbst und 2 Mol Naphthionsäure, das Kongorot (1884).

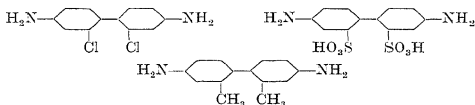
$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3Na \end{cases} \\ | \\ C_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

[1] Erfunden von Nietzki 1879 bei Kalle & Co.; vgl. Nachruf von Rupe: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1 (1919). — [2] Brillantcrocein 9B (C) enthält als Mittelkomponente m-Toluidin und ist nach der angegebenen Regel rot. — [3] Das schon erwähnte substantive Diaminogenblau BB leitet sich übrigens auch von einem p-Diamin ab. — [4] Nachruf auf Griess: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, R. XXXIV u. f. (1891).

Diese Entdeckung rief eine vollständige Umwälzung in der Baumwollfärberei hervor. Litten auch anfänglich die Farbstoffe noch an geringer Echtheit, so gelang es, auch diesem Mangel durch Nachbehandlung auf der Faser und durch Verwendung anderer Komponenten abzuhelfen.

Konstitution und Färbevermögen. Über die Konstitution der Farbstoffe ist zu bemerken, daß vom Benzol wie vom Naphthalin sich ableitende p-Diamine bei der Tetrazotierung und zweifachen Kupplung schon schwach direktziehende Farbstoffe geben, daß sich diese Eigenschaft beim Benzidin verstärkt, und daß sie den Substitutionsprodukten des Benzidins zum Teil ebenfalls eigen ist.

Im Benzidin (dem p-p′-Diamino-diphenyl) ist offenbar die p-Stellung der Amine zur Verknüpfungsstelle der Benzolreste für die Erziehung direktziehender Farbstoffe wichtig, denn o-p′-Diaminodiphenylreste[1] verleihen einem Farbstoff diese Eigenschaft kaum. Auch durch bestimmte Substitution im Kern, und zwar in m-Stellung zu den Aminogruppen, geht diese Eigenschaft des Benzidins völlig verloren, wie der Fall des 2-2′-Dichlor-4-4′-diaminodiphenyls oder der 4-4′-Diaminodiphenyl-2-2′-disulfosäure oder des 2-2′-Dimethylderivates zeigt:

$H_2N-C_6H_3(Cl)-C_6H_3(Cl)-NH_2$ $H_2N-C_6H_3(SO_3H)-C_6H_3(SO_3H)-NH_2$

$H_2N-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-NH_2$

welche keine substantive Farbstoffe[2] liefern.

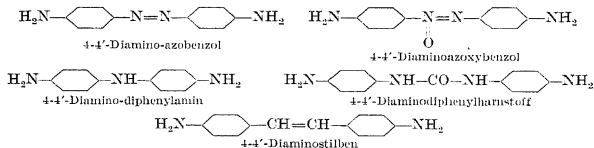
Dagegen erhält man aus Basen wie

$H_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH_2$
4-4′-Diamino-azobenzol

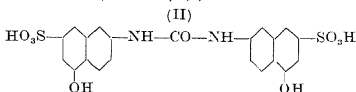
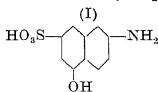
$H_2N-C_6H_4-N(\!=\!O)=N-C_6H_4-NH_2$
4-4′-Diaminoazoxybenzol

$H_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2$
4-4′-Diamino-diphenylamin

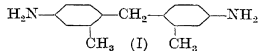
$H_2N-C_6H_4-NH-CO-NH-C_6H_4-NH_2$
4-4′-Diaminodiphenylharnstoff

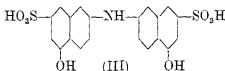
$H_2N-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-NH_2$
4-4′-Diaminostilben

ihren Substitutionsprodukten und Homologen substantive Farbstoffe. Man hat ferner die Entdeckung gemacht, daß Farbstoffe, welche 2-Amino-5-oxy-naphthalin-7-sulfosäure (J-Säure) (I):

(I) $HO_3S-C_{10}H_5(OH)-NH_2$

(II) $HO_3S-C_{10}H_5(OH)-NH-CO-NH-C_{10}H_5(OH)-SO_3H$

[1] Versuch einer Erklärung: Hodgson: J. Soc. Dyers Col. **49**, 213 (1933). — [2] Diese geben walkechte Wollfarbstoffe, z. B. Säureanthracenrot G (A), Walkscharlach B (M), der letztere Farbstoff hat als Diazokomponente (I).

$H_2N-C_6H_3(CH_3)-CH_2-C_6H_3(CH_3)-NH_2$ (I)

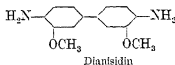
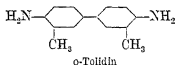
Der Ersatz der CH_2-Gruppe durch die CO-Gruppe oder S führt ebenfalls zu walkechten Wollfarbstoffen. Alle diese Regeln sind nicht von absoluter Gültigkeit.

als mittelständige Komponente, und zwar 2 Mol entweder durch die Ketogruppe (II) oder in folgender Weise (III) verbunden, endlich gar nur als endständige Komponente enthalten, substantive sind. Weiter zeigen Farbstoffe, welche als endständige Komponente eine Anzahl miteinander verketteter Clevesäure-Moleküle (1,6- und 1,7-Naphthylamin-sulfosäure) enthalten, die Eigenschaften substantiver Farbstoffe.

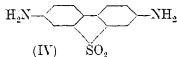
HO_3S—[Naphthalin]—NH—[Naphthalin]—SO_3H
OH (III) OH

Über die Gründe, weshalb gerade Farbstoffe der angeführten Konstitutionen imstande sind, Baumwolle ohne Vorbeize anzufärben, vermag die Wissenschaft noch keinen befriedigenden Aufschluß zu geben. Es scheint, daß gerade viele dieser substantiven Farbstoffe nur kolloidal in Lösung[1] gehen, und daß diese Eigenschaft von Bedeutung ist (s. Einleitung). Die substantiven Azofarbstoffe zeigen im allgemeinen lange nicht die Echtheit auf der Faser, wie die meisten sauren Wollfarbstoffe. Die Farbbäder werden bei weitem nicht so gut ausgezogen und müssen deshalb, um den Verlust an Farbstoff zu vermeiden, solange wie möglich unter Ergänzung des wirklich verbrauchten Farbstoffes verwandt werden.

Es sei erwähnt, daß die substantiven Baumwollfarbstoffe zum Teil auch im neutralen Bade Wolle und Seide anfärben, so daß ihre Verwendung für Halbwolle und Halbseide einen großen Umfang angenommen hat; gesucht sind auch solche, welche die tierische Faser nicht anfärben (Effekte).

Von den Diazotierungskomponenten verschieben die Substitutionsprodukte des Benzidins den Farbstoff nach Blau hin, z. B.

H_2N—[Benzol]—[Benzol]—NH_2
CH_3 CH_3
o-Tolidin

H_2N—[Benzol]—[Benzol]—NH_2
OCH_3 OCH_3
Dianisidin

Weiter stehen noch in Verwendung: 4-4'-Diamino-3-nitro-diphenyl, 3-3'-Dichlor-4-4'-diamino-diphenyl, 4-4'-Diaminodiphenyl-3-3'-disulfosäure, von geringerer Bedeutung ist Benzidinsulfon (IV) und seine Disulfosäure. Hier übt die m-Substitution keinen hindernden Einfluß auf die Substantivität des Farbstoffes aus.

H_2N—[Benzol]—[Benzol]—NH_2
(IV) SO_2

Im allgemeinen geben Kombinationen aus Diaminen mit Phenolen und Salicylsäure (bzw. o-Kresotinsäure) gelbe, mit Naphthylaminsulfosäuren rote, mit Naphthol-sulfosäuren rotviolette bis violette und mit Aminonaphthol-sulfosäuren blauviolette bis blaue Färbungen. Man hat es daher in der Hand, durch die Wahl von „Gelb-, Rot- oder Blaukomponenten" bei einem Diamin ungefähr den Farbton vorauszubestimmen. Grüne und schwarze Farbstoffe sind meist Polyazofarbstoffe, entweder in Substanz oder auf der Faser erzeugt.

Die Zahl der Komponenten läßt eine große Mannigfaltigkeit, wie bei allen Azofarbstoffen, zu. Da die Kupplung mit dem ersten Molekül

[1] Ruggli, Zimmermann: Über Konstitution und Dispersitätsgrad. Helvet. chim. Acta **14**, 101, 127 (1931).

schnell, mit dem zweiten langsam verläuft, so ist eine solche mit verschiedenen Komponenten ausführbar. Dabei ist es möglich, auch nach der Kupplung mit einem Molekül die Diazoverbindung zum Phenol „umzukochen". So erhaltene Farbstoffe haben aber nur geringe Verwandtschaft zur Baumwollfaser.

Eine andere Möglichkeit der Darstellung der Benzidinfarbstoffe besteht in der Oxydation von entsprechenden Azofarbstoffen mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung, wobei sich die Phenylreste zu einem Diphenylabkömmling verknüpfen; in einigen Fällen wird hiervon Gebrauch gemacht.

Die Ausfärbungen können durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen in der Lichtechtheit verbessert werden, die Töne werden dabei etwas tiefer, durch die Wäsche wird jedoch diese Verschiebung wieder abgeschwächt.

Farbstoffe aus p-Phenylendiaminen.

Toluylengelb (Gr-E) 2-6-Toluylendiamin-4-sulfosäure ↗ 1-Nitro-2-4-diaminobenzol ↘ 1-Nitro-2-4-diaminobenzol

Diphenylechtschwarz (Gy) p-Diamino-ditolylamin[1] ↗ 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure ↘ m-Toluylendiamin.

Farbstoffe aus Benzidin und Homologen.

Der Farbstoff aus Benzidin mit 2 Mol Naphthionsäure (Kongorot) ist stark säureempfindlich und konnte sich deshalb anfangs keinen Eingang in die Färberei verschaffen, er findet aber heute noch starke Verwendung, obwohl er schon durch die Kohlensäure der Luft gebräunt wird und durch Mineralsäure nach Blau umschlägt (Kongopapier als Indicator). Besser ist Benzopurpurin 4 B aus o-Tolidin. Die Farbstoffe, welche Sulfosäuren des 1-Naphthylamins enthalten, sind säureempfindlicher als die des 2-Naphthylamins.

Farbstoffe aus Benzidin.

Chrysamin G (By) = Benzidin ↗ Salicylsäure ↘ Salicylsäure (gelb)

Benzoorange R (By) = Benzidin ↗ Salicylsäure ↘ Naphthionsäure (orange)

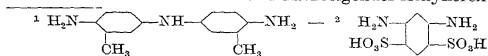
Pyraminorange 3 G (B) = Benzidin ↗ m-Phenylendiamindisulfosäure[2] ↘ 1-Nitro-2-4-diaminobenzol

Kongorot (A) = Benzidin ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure (rot)

Kongokorinth G (A) = Benzidin ↗ Naphthionsäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure

Diaminscharlach B (C) = Benzidin ↗ 2-Naphthol-6-8-disulfosäure ↘ Phenol und nachfolgendes Äthylieren (säureecht!)

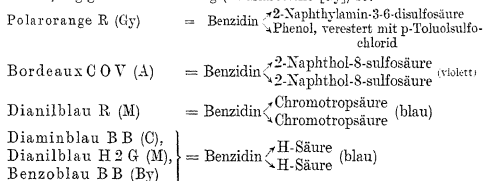
---

[1] $H_2N-C_6H_3(CH_3)-NH-C_6H_3(CH_3)-NH_2$ — [2] $H_2N-C_6(SO_3H)_2-NH_2$ (H_2N, NH_2, HO_3S, SO_3H am Benzolring)

Mit p-Toluolsulfosäure veresterte Farbstoffe färben Wolle walk- und lichtecht an, dagegen Baumwolle wenig (Polarfarbstoffe [Gy]) so:

Polarorange R (Gy) = Benzidin ↗ 2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure ↘ Phenol, verestert mit p-Toluolsulfochlorid

Bordeaux C O V (A) = Benzidin ↗ 2-Naphthol-8-sulfosäure ↘ 2-Naphthol-8-sulfosäure (violett)

Dianilblau R (M) = Benzidin ↗ Chromotropsäure ↘ Chromotropsäure (blau)

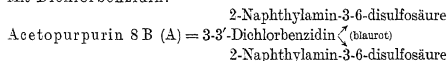
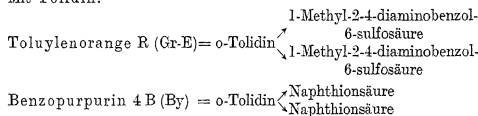
Diaminblau B B (C), Dianilblau H 2 G (M), Benzoblau B B (By) = Benzidin ↗ H-Säure ↘ H-Säure (blau)

Die Farbänderungen beim Ersatz des Benzidins durch Substitutionsprodukte oder Homologe seien an folgenden Beispielen gezeigt:

Mit Dichlorbenzidin:

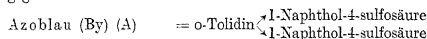
Acetopurpurin 8 B (A) = 3-3′-Dichlorbenzidin ↗ 2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure ↘ 2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure (blaurot)

Mit Tolidin:

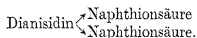
Toluylenorange R (Gr-E) = o-Tolidin ↗ 1-Methyl-2-4-diaminobenzol-6-sulfosäure ↘ 1-Methyl-2-4-diaminobenzol-6-sulfosäure

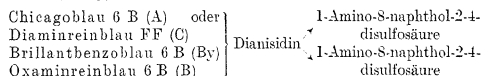
Benzopurpurin 4 B (By) = o-Tolidin ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure

(blauer und weniger säureempfindlich als Kongorot)

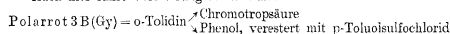
Kongokorinth B (A) (By) ist der dem Kongokorinth (A) entsprechende Farbstoff aus o-Tolidin, er gibt braunviolette Färbungen gegenüber der braunroten des Benzidinderivates.

Azoblau (By) (A) = o-Tolidin ↗ 1-Naphthol-4-sulfosäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure

ist der erste blaue direktziehende Azofarbstoff (Duisberg 1885), welcher in den Handel kam.

Es folgten dann wertvollere Marken, wie Dianilblau B (M), ein Tolidinderivat, welches dem Dianilblau R entspricht und Benzopurpurin 10 B (By):

Dianisidin ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure.

Das dem Azoblau entsprechende Dianisidinderivat, das Benzoazurin G (A, By) ist blauer als das Tolidinderivat, ferner sei erwähnt:

Chicagoblau 6 B (A) oder Diaminreinblau FF (C) Brillantbenzoblau 6 B (By) Oxaminreinblau 6 B (B) = Dianisidin ↗ 1-Amino-8-naphthol-2-4-disulfosäure ↘ 1-Amino-8-naphthol-2-4-disulfosäure

Auch hier führt Veresterung zu Wollfarbstoffen:

Polarrot 3 B (Gy) = o-Tolidin ↗ Chromotropsäure ↘ Phenol, verestert mit p-Toluolsulfochlorid

Sulfonazurin D (By) = Benzidinsulfon-3-3'-disulfosäure $<$ ↗ Phenyl-2-naphthylamin (blau) ↘ Phenyl-2-naphthylamin

Aus anderen Basen:

Baumwollgelb G (B) = p-p'-Diamino-diphenylharnstoff $<$ ↗ Salicylsäure ↘ Salicylsäure

(entstanden durch Behandlung von 2 Mol des Aminoazofarbstoffes mit Phosgen)

Diamingoldgelb (C) = 1-5-Naphthylendiamin-3-7-disulfosäure $<$ ↗ Phenol ↘ Phenol

und nachfolgendes Äthylieren.

Aus Diamino-stilbendisulfosäure (I) lassen sich gelbe Farbstoffe (Bender 1886) erzeugen, so Hessisch Purpur N (L) mit 2-Naphthylamin als Komponente und Brillantgelb (L) (By) (Gr-E) mit Phenol als Komponente, daraus erhält man durch Äthylieren das alkaliunempfindliche Chrysophenin oder Aurophenin.

$$\begin{array}{l} CH{-}C_6H_3{<}^{NH_2}_{SO_3Na} \\ \| \quad (I) \\ CH{-}C_6H_3{<}^{SO_3Na}_{NH_2} \end{array}$$

Rouge de St. Denis = Diamino-azoxytoluol[1] $<$ ↗ 1-Naphthol-4-sulfosäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure

Letzteres wird in stark alkalischem Bade gefärbt und besitzt nur geschichtliche Bedeutung.

Trypanfarbstoffe sind Benzidin bzw. Tolidinfarbstoffe, welche abtötende Wirksamkeit gegen Trypanosome haben.

Farbstoffe aus J-Säure.

Die 2-Amino-5-oxy-naphthalin-7-sulfosäure (J-Säure) (II) besitzt, wie schon ausgeführt, die Eigenschaft, Farbstoffe zu liefern, welche auf ungebeizter Baumwolle ziehen.

HO_3S—[Naphthalinring]—NH_2, OH (II)

Eine Anwendungsform besteht in der Einwirkung von Phosgen oder Thiophosgen auf die J-Säure und weiterer Kupplung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen mit dem gebildeten Harnstoffabkömmling (III), eine andere in der Einwirkung von Äthylen-halogeniden oder Chloracetylchlorid auf die J-Säure und Kupplung der entstandenen Verbindung mit zwei Diazoverbindungen. Endlich kann die Einwirkung von Phosgen und Diazoverbindungen in umgekehrter Reihenfolge geschehen. Die Farbstoffe kommen unter dem Namen Benzoechtscharlache (By) in den Handel, sie sind säure-, aber nicht licht- und waschecht. Die Diazoscharlache scheinen ähnliche Konstitution zu haben.

HO_3S—[Naphthalinring]—NH—CO—NH—[Naphthalinring]—SO_3H (bzw. CS), OH* (III) OH*

* = Kupplungsstellungen.

Benzoechtscharlach 4 B S (By) ist z. B. die Kombination des Harnstoffderivates mit 1 Mol Anilin und Acetyl-p-phenylendiamin.

Die Benzolichtfarbstoffe[2] (By) sollen Disazofarbstoffe mit end-

[1] Aus 1-Methyl-2-amino-4-nitrobenzol. — [2] Solche Reihen enthalten vielfach aber auch Farbstoffe anderer Konstitution, so ist z. B. Benzolichtgelb 4 GL (By) der durch Phosgen in das Harnstoffderivat (Disazofarbstoff) verwandelte Monoazofarbstoff m-Aminobenzoesäure → o-Anisidin.

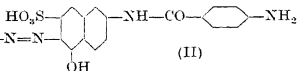
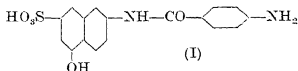
ständiger Aryl-J-Säure sein, wobei die Mittelkomponente für die Lichtechtheit entscheidend ist. Auch violette, direktziehende Farbstoffe sind auf diese Weise erhalten worden, z. B.

1-Naphthylamin-2-sulfosäure → 1-Naphthylamin → J-Säure,

ebenso sind blaue Farbstoffe aus H-Säure → p-Xylidin (1-Naphthylamin, Kresidin) → J-Säure darstellbar, die aber seit Einführung von Trisazofarbstoffen derselben Art, z. B.

Benzolichtblau FFB (By) = Metanilsäure → 1-Naphthylamin → 1-Naphthylamin-7-sulfosäure → Phenyl-J-säure (echtestes Blau dieser Reihe) an Bedeutung verloren haben.

Verschieden von diesen sind die sog. Rosanthrene (Ciba), Monoazofarbstoffe der Aminobenzoyl-J-Säure, letztere erhalten durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf J-Säure und nachfolgende Reduktion des erhaltenen Produktes.

Läßt man auf dieses Derivat (I) z. B. diazotiertes Anilin wirken, so erhält man einen Monoazofarbstoff (II), dessen freie Aminogruppe als „extern" bezeichnet wird, weil sie die nochmalige Diazotierung und Kombination mit 2-Naphthol auf der Faser meist ohne wesentliche Farbänderung unter Verbesserung der Echtheit gestattet; alle diese Farbstoffe sind säureecht. Auch können diazotierte Rosanthrene nochmals mit p-Aminobenzoyl-J-Säure kombiniert werden.

HO_3S—[Naphthalin, OH]—NH—CO—[Benzol]—NH_2 (I)

HO_3S—, C_6H_5—N=N—[Naphthalin, OH]—NH—CO—[Benzol]—NH_2 (II)

Weiter sind Azimide, Triazole, Thiazole, Imidazole, Oxazole und Carbazole aus der J-Säure an der Stellung 2 ausgebildet worden, z. B.:

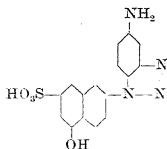
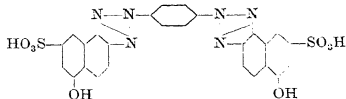
NH_2; —N; HO_3S—; —N—N; OH

Benzotriazol (Azimid)

N—N—[Benzol]—N—N; HO_3S—; —N; N—; —SO_3H; OH; OH

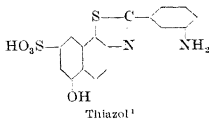
Bis-naphthotriazol

S—C—[Benzol]; HO_3S—; —N; NH_2; OH

Thiazol[1]

solche sollen in Diazobrillantscharlachen, Diazoechtscharlachen und Diazolichtscharlachen vorliegen.

Eine neue Form der Anwendung der J-Säure bietet sich in einzelnen Vertretern der Chlorantinlichtfarbstoffen (Ciba) dar, beizenziehenden Baumwollfarbstoffen, welche mit Kupfersalzen nachbehandelt werden, z. B.:

Chlorantinlichtviolett 4 BLN (Ciba) = 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol → Phenyl-J-Säure.

[1] Die substantiven Azofarbstoffe aus Primulin sind bei den Primulinfarbstoffen im Abschnitt „Schwefelfarbstoffe" behandelt.

Sehr lichtechte rote Farbstoffe sollen in den aus den (o)-p-Toluolsulfosäureestern der H-Säure erhältlichen Farbstoffen[1], die hier anhangsweise aufgeführt werden, vorliegen [Chlorantinlichtrot (Ciba)], z. B.:

(o)-p-Toluolsulfosäureester der H-Säure → 3-Amino-4-kresolalkyläther, Bildung des Harnstoffderivates und Abspaltung des p-Toluolsulfosäurerestes.

Polyazofarbstoffe für Baumwolle. Für die Darstellung dieser Farbstoffe kommen 2 Methoden in Betracht:

1. das Ausfärben von Disazofarbstoffen auf Baumwolle und a) nachfolgendes Diazotieren auf der Faser bei Vorhandensein einer freien Aminogruppe und Kuppeln mit Phenolen bzw. Aminen oder b) Kuppeln auf der Faser mit einer *Diazoverbindung*;
2. die Darstellung von Polyazofarbstoffen in Substanz.

Die Bedeutung dieser Farbstoffe liegt auf dem Gebiete der grünen und schwarzen Marken.

Zu 1. Die unter 1. genannten Farbstoffe nennt man *Entwicklungsfarbstoffe*. Die am meisten gebrauchten Entwickler für auf der Faser diazotierte Farbstoffe (*Gruppe* 1a) sind: Phenol, Resorcin, 2-Naphthol, m-Phenylendiamin, Amino-diphenylamin, Äthyl-2-naphthylamin, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, 2-3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure und Phenylmethyl-pyrazolon.

Die gefärbte Baumwolle wird in einem Bade mit Natriumnitrit und Salzsäure kalt behandelt und die auf der Faser entstandene Diazoverbindung (welche lichtempfindlich ist) in einem weiteren Bade mit dem betreffenden Entwickler gekuppelt. Der Ton der Färbung wird dadurch tiefer und die Echtheit bedeutend verbessert. Derartige Farbstoffe sind bereits in der Gruppe der J-Säurefarbstoffe unter den Diazoscharlachen genannt worden. Es sei noch erwähnt:

Diamantschwarz B H (C) = Benzidin ↗ H-Säure (alkalisch) ↘ 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure (alkalisch)

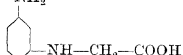
Sie kommen unter dem Namen *Diazolichtfarbstoffe* (By), *Diazanilfarbstoffe* (M), *Diaminazofarbstoffe* (C) in den Handel.

Endlich sind vielfach Farbstoffe, welche endständig Resorcin oder m-Phenylendiamin enthalten, zur Nachbehandlung mit Formaldehyd empfohlen worden [*Formalechtfarbstoffe* (Gy), *Plutoformfarbstoffe* (By), *Benzoformfarbstoffe* (By)]. Leider ist die Lichtechtheit dieser Farbstoffe gering. Z. B. *Plutoformschwarz* 3 GL (By) =

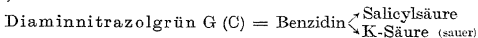
p-p′-Diaminodiphenylmethan ↗ m-Aminophenylglycin ↗ 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure (alkalisch) ↘ m-Aminophenylglycin[2]

Bei der Kupplung von Farbstoffen mit Diazoverbindungen (*Gruppe* 1b) wird fast ausschließlich eine Lösung von diazotiertem p-Nitranilin

---

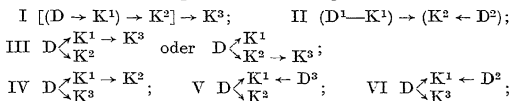
[1] DRP. 493811 (Ciba) Frdl. **16**, 1059. — [2] NH_2 (Benzolring) —NH—CH_2—COOH

verwandt. Voraussetzung ist, daß die Farbstoffe noch kupplungsfähig sind. Diese Entwicklungsfarbstoffe kommen unter dem Namen Parafarbstoffe (By), Paraphorfarbstoffe (M) und Diamin-nitrazolfarbstoffe (C) in den Handel.

Das Verfahren wird häufig auch auf andere Töne wie Schwarz übertragen, z. B. auf

Diaminnitrazolgrün G (C) = Benzidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \text{Salicylsäure}}{\searrow \text{K-Säure (sauer)}}$

Zu 2. Die Darstellung von Polyazofarbstoffen in Substanz gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Farbstoffchemie, weil mit der Wiederholung des Vorganges der Diazotierung und Kupplung das Molekül immer größer wird und die Reaktionen immer träger verlaufen. Bei Trisazofarbstoffen sind folgende Formen dargestellt worden:

I $[(D \rightarrow K^1) \rightarrow K^2] \rightarrow K^3$; II $(D^1—K^1) \rightarrow (K^2 \leftarrow D^2)$;

III $D\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow K^1 \rightarrow K^3}{\searrow K^2}$ oder $D\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow K^1}{\searrow K^2 \rightarrow K^3}$;

IV $D\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow K^1 \rightarrow K^2}{\searrow K^3}$; V $D\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow K^1 \leftarrow D^3}{\searrow K^2}$; VI $D\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow K^1 \leftarrow D^2}{\searrow K^3}$;

wobei die Nummern die Reihenfolge der Kupplung angeben. Die in Substanz erzeugten Polyazofarbstoffe sind natürlich auch wiederum der Entwicklung auf der Faser[1] zugänglich. Es seien folgende Beispiele zu den einzelnen Formen genannt:

zu I:

Benzolichtblau FFB (By), dessen Konstitution auf S. 59 angegeben ist;

zu II:

Sambesischwarz V (A) p-Nitranilin → 1-Naphthylamin-7-sulfosäure, der Farbstoff wird reduziert, nach erneutem Diazotieren am Naphthylrest wird mit dem Zwischenprodukt aus 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure und diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt und die Nitrogruppe reduziert. Der Farbstoff wird dann auf der Faser diazotiert und mit 2-Naphthol zu einem Schwarz (für Nähfäden) entwickelt. Eine ähnliche Konstitution hat Columbiaschwarz FF (A)

zu III:

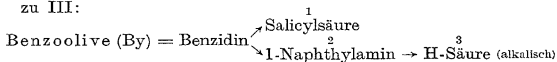
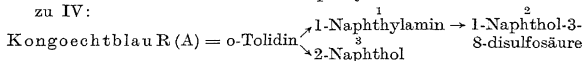
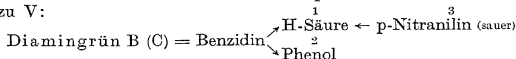
Benzoolive (By) = Benzidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \overset{1}{\text{Salicylsäure}}}{\searrow \overset{2}{\text{1-Naphthylamin}} \rightarrow \overset{3}{\text{H-Säure}} \text{ (alkalisch)}}$

zu IV:

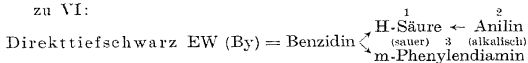
Kongoechtblau R (A) = o-Tolidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \overset{1}{\text{1-Naphthylamin}} \rightarrow \overset{2}{\text{1-Naphthol-3-8-disulfosäure}}}{\searrow \overset{3}{\text{2-Naphthol}}}$

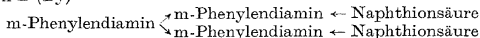
zu V:

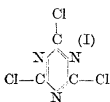
Diamingrün B (C) = Benzidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \overset{1}{\text{H-Säure}} \leftarrow \overset{3}{\text{p-Nitranilin}} \text{ (sauer)}}{\searrow \overset{2}{\text{Phenol}}}$

---

[1] So soll Siriusgrün (I.G.) nach Frdl. **16**, 872 dem DRP. 483652 entstammen mit der Konstitution 4-5-Dichloranilin-2-sulfosäure → 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfosäure → 4″-Aminobenzoyl-4′-aminobenzoyl-H-Säure (alkalisch) entwickelt mit Methylphenylpyrazolon.

zu VI:

Direkttiefschwarz EW (By) = Benzidin ↗ H-Säure (sauer) [1] ← (alkalisch) [2] Anilin; ↘ m-Phenylendiamin [3]

Als Farbstoff, welcher 4 Azogruppen enthält, sei genannt: Benzobraun B (By) =

m-Phenylendiamin ↗ m-Phenylendiamin ← Naphthionsäure; ↘ m-Phenylendiamin ← Naphthionsäure

Eine außerordentliche Mannigfaltigkeit gewährt die Verwendung von mit Hilfe des Cyanurringes[1] aufgebauten Komponenten. Solche werden erhalten, wenn man Cyanurchlorid (I) mit Verbindungen kondensiert, welche an einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen. Da die drei Chloratome des Cyanurchlorides ersetzbar sind und sich Diazotierungs- wie Kupplungskomponenten aufbauen lassen, so ist die Schar der herstellbaren Azofarbstoffe fast unbegrenzt. Als Beispiele seien genannt:

Cl
|
C (I)
N⁄ ⁄N
Cl—C C—Cl
N

Umsetzung von Cyanurchlorid mit 1 Mol H-Säure und Ankuppeln mit einer diazotierten Base vom Typus des Anilins (rosa);

Umsetzung von Cyanurchlorid mit 2 Mol 1-4-Phenylendiamin-3-sulfosäure und 1 Mol Anilin, tetrazotieren und kuppeln mit dem Monoazofarbstoff aus H-Säure und diazotiertem p-Nitranilin als erste Komponente und o-Kresol als zweite Komponente (Baumwolle grün). Unter solchen im Handel befindlichen Farbstoffen sollen sich die substantiven Farbstoffe Chlorantinlichtblau 8 GL (Ciba) und Chlorantinlichtgrün G und BG (Ciba) befinden.

Azofarbstoffe auf der Faser. Die zum Färben benutzten Azofarbstoffe sind infolge der vorhandenen Sulfogruppen löslich, und ihre Echtheit auf der Baumwollfaser ist deshalb u. a. von dem Grad der Löslichkeit in Wasser und Alkali abhängig. Es liegt nahe, die Bildung des Azofarbstoffes auf der Baumwolle selbst vor sich gehen zu lassen, wobei es dann nicht mehr nötig ist, sie mit Sulfogruppen auszustatten[2]. Erst 1890 hatten diese Versuche Erfolg mit der Kupplung p-Nitranilin → 2-Naphthol. Man erzeugt derartige Färbungen, indem man das Gewebe mit einer Lösung der Komponente tränkt (Lösung von 2-Naphthol in Natronlauge) und nach dem Tränken in eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von diazotiertem p-Nitranilin eintaucht.

Die Herstellung der Diazolösung kann aber auch umgangen werden. Seit der Entdeckung von C. Schraube und C. Schmidt[3], welche die Umwandlung der Diazoverbindungen mit Alkali in haltbare Nitrosaminoverbindungen gestattete [Nitrosamin (B)], kann man bei Eismangel (tropische Länder) und für den Zeugdruck (s. später) diese verwenden. Andere Methoden sind Eindampfen der Diazosalze z. B. mit Alaun im Vakuum (Azophorrot PN) oder Darstellung von schwerlös-

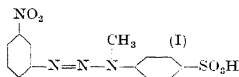
---

[1] DRP. 436179 (Ciba) Frdl. **15**, 531. Das Patent umfaßt 39 Beispiele. — [2] Geschichtliche Darstellung: F. Mayer: Die Entwicklung der Rotfärberei. Z. angew. Chem. **36**, 549 (1923). — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 514 (1894).

lichen Diazosalzen z. B. von Naphthalinsulfosäuren [z. B. $NO_2—C_6H_4—N_2SO_3—C_{10}H_7 + SO_3Na—C_{10}H_7 + H_2O$ Paranil (A)] oder Mischung des Diazosalzes mit Natriumbisulfat [Nitrazol (C)].

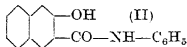
Neuerdings sind weitere Methoden bekannt geworden, um Diazoverbindungen für diese Zwecke in stabile Formen überzuführen, so die Herstellung von Diazoaminoverbindungen[1] z. B. aus diazotiertem m-Nitranilin und Monomethylanilin-4-sulfosäure (I), die wieder leicht spaltbar sind.

$$NO_2—C_6H_4—N{=}N—N(CH_3)—C_6H_4—SO_3H \quad (I)$$

Das p-Nitranilinrot, Pararot, p-Nitranilin → 2-Naphthol, ist von ähnlicher Färbung wie das mittels Alizarin erzeugte Türkischrot (s. dort), nur gelbstichiger und wesentlich unechter. Zur Verbesserung des ersteren Mangels wird dem 2-Naphthol ein Zusatz von 10% 2-Naphthol-7-sulfosäure gegeben [Naphthol R (M)], wodurch die Färbungen blaustichiger werden. Die genannte Säure kommt auch als Nuanciersalz (C) in den Handel.

Ersetzt man die Diazotierungsbase p-Nitranilin durch andere Basen, so kann man andere Farbtöne von orange bis schwarz erzeugen, welche aber durch die Entwicklung der Naphthol AS-Färberei an Bedeutung verloren haben.

Ein weiterer ganz außerordentlicher Fortschritt wurde nämlich durch Verwendung von Abkömmlingen der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure an Stelle des 2-Naphthols erzielt. Der erste Vertreter dieser neuen Kupplungskomponenten war das Naphthol AS (Gr-E) (II), seiner Konstitution nach das Anilid der erwähnten Säure, dem sich eine weitere Anzahl angeschlossen haben, die durch Ersatz des Anilinrestes durch eine Reihe substituierter und homologer Basen zustande kommen.

$$C_{10}H_6(—OH)—CO—NH—C_6H_5 \quad (II)$$

Man stellt sie aus 2-3-Oxynaphthoesäure, der betreffenden Base und Phosphorchloriden dar. Die Forschung auf diesem Gebiete ist noch nicht abgeschlossen, eine Anzahl anderer Oxycarbonsäuren z. B. aus der Reihe des Carbazols[2] und des Anthracens[3] sind vorgeschlagen worden, ferner noch Diacetessigsäurearylide und auch das 1-Oxynaphthalin-4-phenylketon [Cibanaphthol RP (Ciba)[4]].

Aus der großen Schar von Kupplungskomponenten seien genannt:

Naphthol ASG	Diacetessigsäure-o-toluidid,
Naphthol AS—TR	2′-3′-Oxynaphthoyl-5-chlor-2-toluidin
Naphthol AS—BS	2′-3′-Oxynaphthoyl-m-nitranilin,
Naphthol AS—SW	2′-3′-Oxynaphthoyl-2-naphthylamin.

Als Basen werden eine große Anzahl als Diazotierungskomponenten verwandt, von denen eine kleine Auswahl angeführt sei:

---

[1] DRP. 500437 (I.G.) Frdl. **17**, 1058; DRP. 510441 (I.G.) Frdl. **17**, 1060 und Z. 530396 Chem. Zbl. **1932 II**, 773; DRP. 513209 (I.G.) Frdl. **17**, 1062 und Z. 531008, 532401, 535076 Chem. Zbl. **1932 II**, 773ff. — [2] DRP. 446221 (I.G.) Frdl. **15**, 557; DRP. 504127 (I.G.) Frdl. **17**, 984; F. P. 699339 (I.G.) Chem. Zbl. **1931 I**, 3177; E. P. 347113 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 I**, 2100; DRP. 576966 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 618. — [3] DRP. 549983 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 622. — [4] DRP. 378909 (Ciba) Frdl. **14**, 470; DRP. 393701 (Ciba) Frdl. **14**, 1028.

Echtgelb G . . . . o-Chloranilin,
Echtorange R . . . . m-Nitranilin,
Echtrot G 3-Nitro-4-aminotoluol,
Echtrot 3 GL. 4-Nitro-2-chloranilin,
Echtrot TR 5-Chlor-2-toluidin,
Echtscharlach TR 6-Chlor-2-toluidin,
Echtscharlach G 4-Nitro-2-toluidin,
Echtgranat B 1-Naphthylamin,
Variaminblau B[1]. . . . . . 4-Methoxy-4′-aminodiphenylamin,
Echtschwarz LB . . . . . . o-Phenetidin → 1-Naphthylamin.

Dem Pararot haftet nämlich der Nachteil an, daß die mit 2-Naphthol getränkte Faser erst getrocknet werden muß, ehe die Kupplung erfolgt, was in der Garnfärberei unmöglich ist, zumal Berühren mit nassen Händen leicht Flecke beim Kuppeln hervorruft. Weiter finden neben der Kupplung im Bade noch zwei Vorgänge statt, welche in Wettbewerb zur Kupplung stehen: Einmal hat das Naphtholnatrium keine große Verwandtschaft zur Baumwollfaser, löst sich zum Teil von ihr ab und diffundiert in die Flotte; zum zweiten entzieht die Säure der Diazokomponente dem Naphtholnatrium das Alkali, welches für die Kupplung notwendig ist. Daneben tritt noch der Angriff der Kohlensäure der Luft auf lagerndes, mit 2-Naphtholnatrium geklotztes Material auf, indem freies 2-Naphthol gebildet wird, dessen Kupplungsgeschwindigkeit viel geringer ist als die des Naphtholnatriums. Alle diese Übelstände sind bei den genannten Aryliden vermieden. Diese haben eine weit größere Verwandtschaft zur Baumwollfaser, welche offenbar auf der Anwesenheit der Gruppe CO—NH— beruht (vgl. z. B. die aus Phosgen erhaltenen Harnstoffderivate unter den substantiven Azofarbstoffen und die Acylaminoanthrachinone, welche ebenfalls starke Substantivität aufweisen). Die Verwandtschaft der einzelnen Arylide zur Baumwollfaser[2] ist verschieden. Die Arylide besitzen ferner eine größere Kupplungsgeschwindigkeit, so daß der Wettbewerb zwischen dem Auswaschen der Kupplungskomponente und der Einwirkung der Säure gegenüber der Kupplung zugunsten der Kupplung verschoben ist. Ferner kann noch durch Zusatz von Formaldehyd[3] der Einfluß der Kohlensäure, der schon durch die stärker saure Natur der Arylide zurückgedrängt ist, weiter vermindert werden.

Das Verfahren, welches ursprünglich als Griesheimer Rotfärberei (Gr-E) bezeichnet wurde, kommt heute als Naphthol AS-Färberei (I.G.) in weitem Umfange für die Apparatfärberei für Kettbaum, Cops, Kreuzspulen, lose Baumwolle, Kardenband und andere Vorgespinste, ferner für die dem Pararot verschlossene Garnfärberei in Anwendung, mit einem Wort für alle Zweige der Baumwollfärberei in Betracht und hat den anderen Farbstoffklassen, insbesondere der Türkischrotfärberei,

---

[1] DRP. 508585 (I.G.) Frdl. **17**, 967. — [2] E. Scheel: Über die Verwandtschaft von Alkyl- und Arylamiden der 2-3-Oxynaphthoesäure zur Baumwollfaser. Dissert. Frankfurt a. M. 1927. — [3] Brass nimmt hier Übergang in Methylen-bis-oxynaphthoesäurearylide an, die bei der Kupplung wieder zerfallen. Brass, Pommer: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 993 (1928), vgl. aber Scheel: Leipz. Monatsschr. Textilind. **44**, 79 (1929).

erheblichen Abbruch getan, weil neuerdings sogar die blaustichigen Färbungen der Türkischrotfärberei mit Alizarin so ersetzt werden können. Auch die Echtheit der Färbungen erreicht in manchen Kombinationen die der besten Küpenfarbstoffe.

Für die Baumwolldruckerei werden die Nitrosamine und die stabilisierten Diazosalze als „Echtsalze" verwandt, aber auch fertige Mischungen mit den Naphthol AS-Komponenten sind als Rapidecht-, Rapidogen- und Rapidazolfarbstoffe im Handel und gestatten eine bequeme Anwendung im Druck. Die Färbung wird nach dem Aufdruck durch Verhängen oder Dämpfen und eine Passage durch ein heißes Essigsäure-Glaubersalzbad entwickelt.

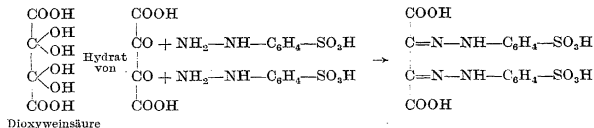
Pyrazolonfarbstoffe. Diese Farbstoffe bilden eine besondere Gruppe, weil bei ihnen die Azogruppe in einen heterocyclischen Ring, den Pyrazolonring eingreift. Es bestehen zwei Möglichkeiten, solche Farbstoffe herzustellen:

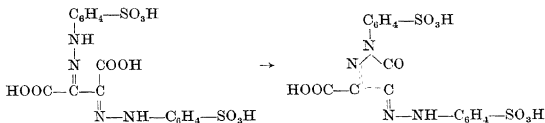
1. die Kondensation entsprechender Diketon-carbonsäuren mit Phenylhydrazinderivaten und Ringschluß zum Pyrazolonabkömmling;
2. die Einwirkung von Diazoverbindungen auf fertig gebildete Pyrazolonderivate.

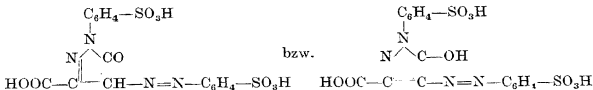
Die beiden Synthesen des Tartrazins veranschaulichen die beiden Methoden, die meisten Pyrazolonfarbstoffe werden nach der Methode 2 hergestellt. Die Bedeutung der Farbstoffe liegt auf dem Gebiete der gelben lichtechten Woll- und Lackfarbstoffe.

T a r t r a z i n (B) (By) (M). 1. Einwirkung von 2 Mol Phenyl-p-hydrazinsulfosäure auf 1 Mol Dioxyweinsäure:

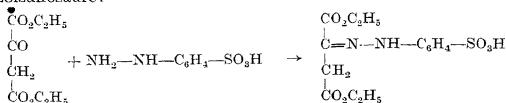
$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \xrightarrow{\text{Hydrat von}} \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO + NH_2—NH—C_6H_4—SO_3H \\ | \\ CO + NH_2—NH—C_6H_4—SO_3H \\ | \\ COOH \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C{=}N—NH—C_6H_4—SO_3H \\ | \\ C{=}N—NH—C_6H_4—SO_3H \\ | \\ COOH \end{array}$$

Dioxyweinsäure

In der zweiten Stufe wird der Pyrazolonring geschlossen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ NH \\ | \\ N \quad COOH \\ \| \quad\ \ | \\ HOOC—C—C \\ \qquad\quad\ \ \| \\ \qquad\quad\ \ N—NH—C_6H_4—SO_3H \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ N \\ N \diagup \diagdown CO \\ HOOC—C — C \\ \qquad\quad\ \ \| \\ \qquad\quad\ \ N—NH—C_6H_4—SO_3H \end{array}$$

oder tautomer als Azoderivat geschrieben:

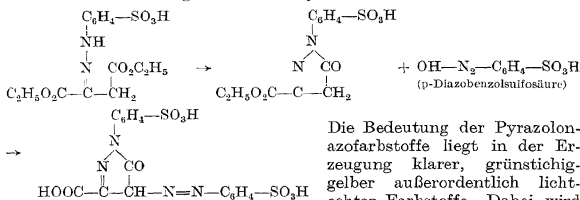
$$\begin{array}{l} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ N \\ N \diagup \diagdown CO \\ HOOC—C — CH—N{=}N—C_6H_4—SO_3H \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ N \\ N \diagup \diagdown C—OH \\ HOOC—C — C—N{=}N—C_6H_4—SO_3H \end{array}$$

Die Mannigfaltigkeit beruht auf der Verwendung anderer Hydrazinsulfosäuren.

2. Die Einwirkung von 1 Mol Phenylhydrazin-p-sulfosäure auf 1 Mol Oxal-essigester und weitere Einwirkung von 1 Mol p-Diazobenzolsulfosäure:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + NH_2—NH—C_6H_4—SO_3H \rightarrow \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{=}N—NH—C_6H_4—SO_3H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Es tritt dann Ringschluß zum Pyrazolonderivat ein:

$$\begin{array}{c} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ NH \\ | \\ N \quad CO_2C_2H_5 \\ \| \quad\quad | \\ C_2H_5O_2C—C—CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ N \\ / \ \backslash \\ N \quad CO \\ \| \quad\quad | \\ C_2H_5O_2C—C—CH_2 \end{array} + OH—N_2—C_6H_4—SO_3H$$

(p-Diazobenzolsulfosäure)

$$\rightarrow \begin{array}{c} C_6H_4—SO_3H \\ | \\ N \\ / \ \backslash \\ N \quad CO \\ \| \quad\quad | \\ HOOC—C—CH—N{=}N—C_6H_4—SO_3H \end{array}$$

Die Bedeutung der Pyrazolonazofarbstoffe liegt in der Erzeugung klarer, grünstichiggelber außerordentlich lichtechter Farbstoffe. Dabei wird die Kupplung mit fertig gebildeten Pyrazolonen ausgeführt. Die wichtigsten solcher Pyrazolone sind: 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 1-p-Sulfophenyl-3-carboxy-5-pyrazolon und solche aus Sulfamiden; ferner besitzen mit Halogen-, Methyl- und Sulfogruppen in o-Stellung zum Pyrazolonrest hergestellte Farbstoffe gute Lichtechtheit.

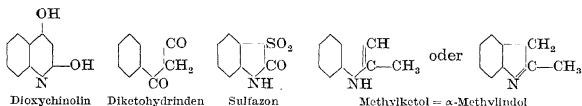
$$\begin{array}{c} NH \\ {}^{1} \\ N^2 \quad {}^5CO \\ \|^{3} \quad {}^{4}| \\ HC—CH_2 \end{array} \text{(Bezifferung)}$$

Solche Farbstoffe sind:

Flavazin L (M)	= Anilin → 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon,
Eriochromrot B (Gy)	= 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,
Polargelb 5 G (Gy)	= (O)-p-Toluolsulfo-p-Aminophenol → 1-(4′-Chlor-3′-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon,
Hydrazingelb SO (Gr-E)	= Anilin → 1-p-Sulfophenyl-3-carboxy-5-pyrazolon,

ferner Pigmentgelb R (M) aus Toluidinsulfosäuren.

Andere zur Verwendung kommende heterocyclische Ringe sind:

Dioxychinolin (OH, —OH, N); Diketohydrinden (CO, CH₂, CO); Sulfazon (SO_2, CO, NH); Methylketol = α-Methylindol (CH, C—CH_3, NH oder CH_2, C—CH_3, N)

ferner wird Acetessigsäureanilid verwandt. Auf diese Weise sind wohl einzelne Litholechtgelbfarbstoffe (B) und Hansagelbmarken mit unsulfurierten o-nitrierten Aminen aufgebaut, welche das giftige Chromgelb ersetzen.

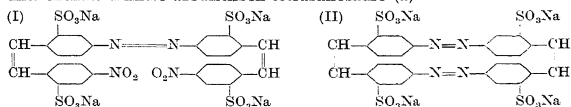
In den Dianilgelbmarken ist Primulinsulfosäure (s. dort) als diazotierte Base verwandt, so in der Marke 3 G (M) mit Acetessigester, in Dianilgelb R (M) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Stilbenfarbstoffe. Läßt man konz. Natronlauge auf 4-Nitro-toluol-2-sulfosäure einwirken, so erhält man wichtige Farbstoffe, welche offenbar Stilbenderivate sind, weil sie bei durchgreifender Reduktion in p-p′-Diaminostilbendisulfosäure übergehen. Die Zusammensetzung der Farbstoffe wechselt je nach der Konzentration der Natronlauge, Temperatur und Dauer der Einwirkung. Die Farbstoffe Sonnengelb, Curcumin S, Naphthamingelb G enthalten alle neben nicht färbender Dinitrodibenzylsulfosäure Azoxy-azodistilben-tetrasulfosäure[1]:

```
   SO3Na              SO3Na
     |                  |
CH—C6H3—N=N—C6H3—CH
||                      ||
CH—C6H3—N=N—C6H3—CH
     |       O          |
   SO3Na              SO3Na
```

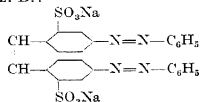
Daneben sollen andere Verbindungen, insbesondere Dinitro-azodistilben-tetrasulfosäure (s. Mikadogelb), vorhanden sein. Man erhält mit solchen Marken ein wasch- und chlor-, aber mäßig licht- und säureechtes Gelb auf Baumwolle im alkalischen Bade, die Farbstoffe sind für die Papierfärberei und ferner für die Halbwoll- und Halbseidenfärberei wertvoll, da weder Wolle noch Seide angefärbt wird.

Mikadogelb (u. a. Namen) entsteht durch Oxydation des Curcumins S und auch durch Reduktion von Dinitrostilben-disulfosäure und enthält Dinitro-azodistilben-tetrasulfosäure (I)

```
(I)  SO3Na                    SO3Na        (II)  SO3Na              SO3Na
       |                        |                  |                  |
CH—C6H3—N=====N—C6H3—CH              CH—C6H3—N=N—C6H3—CH
||                             ||             ||                      ||
CH—C6H3—NO2  O2N—C6H3—CH              CH—C6H3—N=N—C6H3—CH
       |                        |                  |                  |
     SO3Na                    SO3Na              SO3Na              SO3Na
```

Mikadoorange (u. a. Namen) entsteht bei Gegenwart reduzierender Mittel und soll im wesentlichen Disazo-distilben-tetrasulfosäure enthalten (II).

Diphenylcitronin G (Gy) besteht aus Kondensationsprodukten von Dinitro-stilbendisulfosäure mit Aminen, z. B.:

```
   SO3Na
     |
CH—C6H3—N=N—C6H5
||
CH—C6H3—N=N—C6H5
     |
   SO3Na
```

Ähnlich sind Arnicagelb (Gy) mit p-Aminophenol, Diphenylchrysoin G (Gy) das alkylierte Derivat, Chicagoorange (Gy) mit Benzidin und Diphenylcatechin (Gy) (betreffend Chrysophenin s. unter substantiven Farbstoffen S. 58).

Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe[2].

Begriffsbestimmung und Einteilung. Ersetzt man im Methan der Reihe nach die Wasserstoffatome durch Phenylreste, so kommt man zu

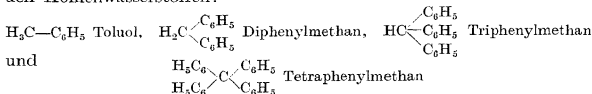
[1] Fierz hält das Sonnengelb für ein Kondensationsprodukt von Tolylaldehydsulfosäure und Diaminostilbendisulfosäure (Künstliche organische Farbstoffe, S. 65. Berlin: Julius Springer 1926).

[2] Die Farbstoffe würden zweckmäßiger schon mit Rücksicht auf solche mit Naphthalinresten Triarylmethanfarbstoffe benannt, wie dies auch vielfach in den Patenten geschieht. Der obige Name ist aber ziemlich eingebürgert.

den Kohlenwasserstoffen:

$H_3C—C_6H_5$ Toluol, $H_2C\langle{C_6H_5 \atop C_6H_5}$ Diphenylmethan, $HC\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ Triphenylmethan

und

$${H_5C_6 \atop H_5C_6}\rangle C \langle{C_6H_5 \atop C_6H_5} \text{ Tetraphenylmethan}$$

Kommt dem Toluol die Rolle eines wichtigen Ausgangsstoffes für eine Reihe von Farbstoffen zu, so leiten sich in Einzelfällen vom Diphenylmethan und hauptsächlich vom Triphenylmethan Farbstoffe ab, welche sowohl in geschichtlicher, wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht von Bedeutung sind. Das Tetraphenylmethan dagegen hat keinerlei Wert erlangt.

Die vom Di- und Triphenylmethan ableitbaren Farbstoffe werden jedoch niemals ausgehend von diesen Kohlenwasserstoffen hergestellt, sondern nach Methoden, bei welchen aminierte und hydroxylierte Verbindungen der Benzolreihe zusammengefügt werden.

Zur besseren Übersicht lassen sich die Farbstoffe in folgende Gruppen einteilen:

1. Diphenylmethanfarbstoffe (Auramin, Pyronin).
2. Triphenylmethanfarbstoffe.
   a) Diamino-triphenylmethanfarbstoffe (Gruppe des Malachitgrüns).
   b) Triamino-triphenylmethanfarbstoffe (Gruppe des Fuchsins).
   c) Dioxy- und Trioxy-triphenylmethanfarbstoffe (Gruppe des Aurins).
   d) Abkömmlinge der Triphenylcarbinol-carbonsäure (Gruppe der Phthaleine und Rhodamine).

Zur Geschichte der Farbstoffe ist anzuführen, daß sie zu den ältesten Teerfarbstoffen gehören und daß seit 1859 (Verguin) der erste Vertreter der Reihe, das Fuchsin, technisch hergestellt wurde. 1862 wurde das Anilinblau (Nicholson) sulfuriert, 1878 fand O. Fischer das Malachitgrün, Herrmann 1888 das Patentblau, 1906 Conzetti die nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffe. Bei den einzelnen Farbstoffen wird auf die Geschichte näher eingegangen werden.

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bedürfen einer eingehenden Besprechung bei den einzelnen Farbstoffklassen. Der Wert der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe liegt in ihren schönen und klaren Tönen und in ihrer großen Farbkraft. Soweit sie basische Farbstoffe sind, finden sie auf mit Tannin gebeizter Baumwolle Verwendung[1], als Sulfosäuren dagegen auf Wolle, ferner die Phthaleine vornehmlich auf Seide zur Erzielung leuchtender Farben, daneben im Wolldruck und für Lackfarben wie in der Papierfärberei.

Allen diesen Farbstoffen ist eine geringe Licht- und Waschechtheit eigen. Da die ersten künstlichen Farbstoffe, welche in den Handel kamen, zu dieser Klasse gehörten, so erklärt sich hieraus der schlechte Ruf, der in unberechtigter Weise den „Anilinfarbstoffen" als unecht angeheftet wurde. Gegenwärtig haben die Triphenylmethanfarbstoffe

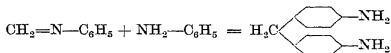
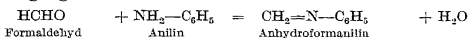
[1] Über den Versuch, die Triphenylmethanfarbstoffe als Küpenfarbstoffe aufzufärben, vgl. Wieland: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 880 (1919). DRP. 308298 Frdl. **13**, 340.

mit Rücksicht auf die Unechtheit viel von ihrem ursprünglichen Verwendungsgebiet an wertvollere Farbstoffklassen abtreten müssen. Eine Besserung ihrer Mängel ist durch die Erfindung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe erfolgt.

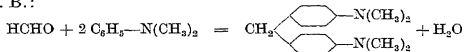
Ferner ist es gelungen, basische und saure Triphenylmethanfarbstoffe mit Phosphorwolfram- bzw. Molybdänsäuren zu Komplexsalzen (Fanalfarbstoffe I.G.) zu vereinigen, welche sich durch große Lichtechtheit und Brillanz des Farbtones auszeichnen und für alle Zwecke der Lackfarbenindustrie Verwendung finden.

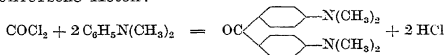
Diphenylmethanfarbstoffe. Von dem Diphenylmethan leiten sich nur wenige Farbstoffe ab, welche einen technischen Wert besitzen. Zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten stehen folgende Methoden zur Verfügung:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO} + \underset{\text{Anilin}}{NH_2—C_6H_5} = \underset{\text{Anhydroformanilin}}{CH_2{=}N—C_6H_5} + H_2O$$

$$CH_2{=}N—C_6H_5 + NH_2—C_6H_5 = H_2C\begin{cases}—C_6H_4—NH_2\\—C_6H_4—NH_2\end{cases}$$

Statt Formaldehyd kann auch das billige Methylenchlorid Verwendung finden.

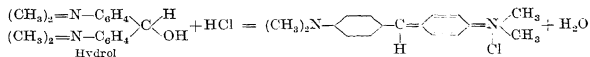
Mit tertiären Basen bildet sich sofort ein Diphenylmethanabkömmling, z. B.:

$$HCHO + 2\,C_6H_5—N(CH_3)_2 = CH_2\begin{cases}—C_6H_4—N(CH_3)_2\\—C_6H_4—N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O$$

Ferner liefert die Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin das sog. Michlersche Keton:

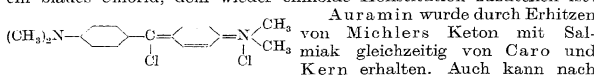
$$COCl_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = OC\begin{cases}—C_6H_4—N(CH_3)_2\\—C_6H_4—N(CH_3)_2\end{cases} + 2\,HCl$$

4-4′-Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlers Keton)

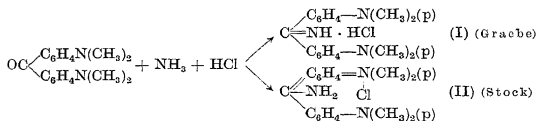
Durch die Alkylierung des Aminorestes mit 2 Methylresten ist einem Eintritt des Formaldehyds oder Phosgenrestes in die Aminogruppe vorgebeugt. Die Kernsubstitution erfolgt in p-Stellung zur Aminogruppe. Das Michlersche Keton ist farblos und bildet ein wertvolles Zwischenprodukt für Farbstoffsynthesen. Reduziert man es, so geht es in Tetramethyl-diaminobenzhydrol (I) über. Sobald man auf dieses Säure wirken läßt, entstehen tiefblaue Salze, deren Farbe sich unter Annahme chinoider Bindungen oder auch als Halochromie-Erscheinung auffassen läßt. Die Besprechung der hierzu aufgestellten Theorien soll bei den Triphenylmethanfarbstoffen folgen. Die Formeln sind in diesem Buche durchgängig im Sinne der chinoiden Bindung geschrieben, weil diese immer noch den besten Ausdruck für den Vorgang bildet.

$$\underset{(I)}{[(CH_3)_2N—C_6H_4]_2{=}C\begin{cases}OH\\H\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Hydrol}}{\begin{matrix}(CH_3)_2{=}N—C_6H_4\\(CH_3)_2{=}N—C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}} + HCl = (CH_3)_2N—C_6H_4—\underset{H}{C}{=}C_6H_4{=}\underset{Cl}{N}\Big\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Ein Säureüberschuß hebt diese Färbung auf.

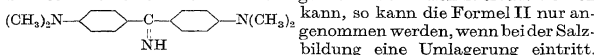
Erhitzt man das Keton mit Phosphorpentachlorid, so erhält man ein blaues Chlorid, dem wieder chinoide Konstitution zuzuteilen ist:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-\underset{\substack{|\\Cl}}{C}=C_6H_4=\underset{\substack{|\\Cl}}{N}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

Auramin wurde durch Erhitzen von Michlers Keton mit Salmiak gleichzeitig von Caro und Kern erhalten. Auch kann nach einem später gefundenen Verfahren[1] Schwefel und Ammoniak bei Gegenwart von Kochsalz und Salmiak auf das Tetramethyldiaminodiphenylmethan zur Einwirkung gebracht werden. Die Reaktion ist so zu deuten, daß der Sauerstoff am Methankohlenstoff des Michlerschen Ketons durch die Amino- oder die Iminogruppe ersetzt wird, wodurch man für das Farbsalz 2 Formeln in Wahl erhält:

$$OC\begin{smallmatrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix} + NH_3 + HCl \begin{cases}\nearrow C\begin{smallmatrix}C_6H_4-N(CH_3)_2(p)\\=NH\cdot HCl\\C_6H_4-N(CH_3)_2(p)\end{smallmatrix} & \text{(I) (Graebe)}\\ \searrow C\begin{smallmatrix}C_6H_4=N(CH_3)_2(p)\\-NH_2 \quad Cl\\C_6H_4-N(CH_3)_2(p)\end{smallmatrix} & \text{(II) (Stock)}\end{cases}$$

Die Ammoniumbase ist farblos, bei der Salzbildung entsteht ein gelbes Salz. Die Entscheidung zwischen beiden oben angeführten Formeln ist folgendermaßen möglich.

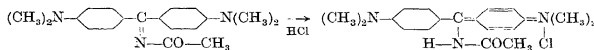
Alle eindeutig p-chinoiden Diphenylmethanderivate sind blau oder violett; es erscheint daher auffallend, daß Auraminchlorhydrat gelb ist, was mit der p-chinoiden Formel II nicht in Einklang zu bringen ist. Da der Base keine andere als die folgende Konstitution zuerteilt werden

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-\underset{\substack{\|\\NH}}{C}-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

kann, so kann die Formel II nur angenommen werden, wenn bei der Salzbildung eine Umlagerung eintritt.

Formel I findet nun eine Stütze in der Ähnlichkeit des Auramins mit den gelben Salzen anderer Benzophenonimine, bei welchen Umlagerungen infolge Fehlens von Aminogruppen in den Benzolkernen ausgeschlossen sind, so z. B. Benzophenonphenylimin (III).

$$\text{(III)}\quad C_6H_5-\underset{\substack{\|\\N-C_6H_5}}{C}-C_6H_5$$

Andererseits ist die Iminogruppe ein recht schwacher Chromophor, wie sich bei der Auffindung des einfachsten Chinondiimin zeigte, so daß Willstätter[2] Zweifel an der Graebeschen Formel äußerte. Auch andere Unstimmigkeiten, welche hauptsächlich die elektrische Leitfähigkeit betrafen, blieben bestehen, bis es Semper[3] gelang, diese Bedenken durch den Nachweis zu zerstreuen, daß acylierte Auraminbasen, z. B.

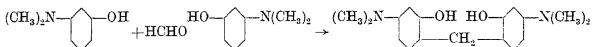
$$(CH_3)_2N-C_6H_4-\underset{\substack{\|\\N-CO-CH_3}}{C}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \xrightarrow[HCl]{} (CH_3)_2N-C_6H_4-\underset{\substack{|\\H-N-COCH_3}}{C}=C_6H_4=\underset{\substack{|\\Cl}}{N}(CH_3)_2$$

[1] Der Erfinder dieses heute wohl allein benutzten Verfahrens ist Traugott Sandmeyer, vgl. hierzu Hagenbach: Helvet. chim. Acta **6**, 160 (1923). Dabei wird zuerst das Diketon $[(CH_3)_2=N-C_6H_4]_2 = CS$ erhalten, das sich leichter mit Ammoniak umsetzt. — [2] Willstätter, Pfannenstiel: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4606 (1904). — [3] Semper: Liebigs Ann. **381**, 234 (1911).

an und für sich hellgelb sind, aber durch Säuren in tiefviolette oder blaugrüne Farbsalze übergeführt werden, die in ihrer Farbe und der Absorption, ihrer Unbeständigkeit und ihrer Fähigkeit, durch überschüssige Säure in orangegelbe zweisäurige Salze überzugehen, völlig den p-chinoiden Diphenylmethanfarbstoffen entsprechen. Diese tieffarbigen Salze der Acylauramine sind in jeder Beziehung von denen der Auraminbase selbst verschieden. Auch für die Unstimmigkeiten bei der elektrischen Leitfähigkeit hat sich eine Erklärung finden lassen. Damit ist für das Auramin mit seinen abweichenden Eigenschaften die chinoide Konstitution ausgeschlossen. Weitere Untersuchungen von F. Straus[1] können hierin wohl keine Änderung bringen. Er versuchte, das Gelb des Auramins als eine Farbe zweiter Ordnung zu erklären und gab so den Befunden Sempers eine andere Deutung. Grandmougin[2] hat aber durch einen Vergleich der Absorption des Auramins mit nahestehenden Verbindungen die Sempersche Auffassung neu gestützt, zumal er von den für ein Gelb zweiter Ordnung erforderlichen Absorptionsbanden im Rot bzw. Ultrarot nichts fand.

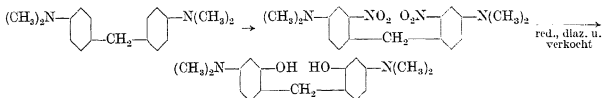
Das salzsaure Salz des Auramins ist ein geschätzter basischer Baumwollbeizenfarbstoff, es dient in der Papier- und Lederfärberei, besitzt aber nur geringe Echtheit, weil durch kochendes Wasser Abspaltung der Iminogruppe eintritt. In der Heil- und Tierheilkunde hat es als Pyoctaninum aureum[3] Verwendung gefunden.

Auramin G (B) ist der Farbstoff aus Monomethyl-o-toluidin.

Pyronin. Führt man bei Diphenylmethanderivaten in beide Benzolkerne in o-Stellung zum Methankohlenwasserstoff Hydroxylgruppen ein, so vermögen diese unter Ringschluß Wasser abzuspalten. Es gelingt vermittels Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-m-aminophenol eine Dioxyverbindung zu erhalten:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-OH + HCHO + HO-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-N(CH_3)_2$$

Die gleiche Verbindung kann auch durch Nitrieren des Tetramethyldiamino-diphenylmethans, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen erhalten werden:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-C_6H_3(NO_2)-N(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{red., diaz. u. verkocht}}$$

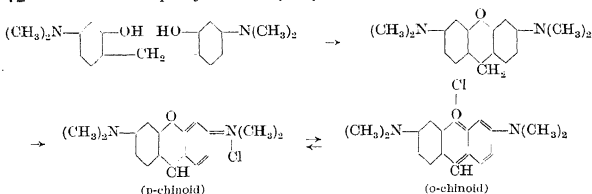
$$(CH_3)_2N-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-N(CH_3)_2$$

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure geht diese Dioxyverbindung in ein Xanthenderivat über, welches bei der Oxydation in salzsaurer Lösung einen Farbstoff liefert, für welchen, wie bei den Phthaleinfarbstoffen (s. diese), zwei Formeln möglich sind — eine p-chinoide und eine o-chinoide:

---

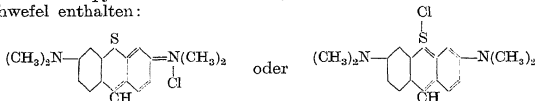
[1] Straus, Zeime: Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2267 (1913). — [2] Grandmougin, Favre-Ambrumyan: Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2127 (1914), dort die gesamte Literatur. — [3] Vgl. hierzu E. Merck: Wissenschaftliche Abhandlungen Nr 37, Anilinfarben in der Therapie.

$(CH_3)_2N—C_6H_3(OH)—CH_2$ HO—C_6H_4—$N(CH_3)_2$ → $(CH_3)_2N—C_6H_3<\!\!{}^{O}_{CH_2}\!\!>C_6H_3—N(CH_3)_2$

→ $(CH_3)_2N—C_6H_3<\!\!{}^{O}_{CH}\!\!>C_6H_3=N(CH_3)_2Cl$ ⇄ $(CH_3)_2N—C_6H_3<\!\!{}^{O(Cl)}_{CH}\!\!>C_6H_3—N(CH_3)_2$

(p-chinoid) (o-chinoid)

Das so erhaltene Pyronin G (By) zeigt rote Lösung mit gelber Fluorescenz und findet als basischer Baumwoll-Tannin- und Seidenfarbstoff Verwendung. Durch Oxydation entstehen unter Abspaltung von Methylgruppen gelbstichigere Farbstoffe, welche den Namen Acridinrot führen.

Auch Thiopyronine sind bekannt, welche an Stelle des Sauerstoffs Schwefel enthalten:

$(CH_3)_2N—C_6H_3<\!\!{}^{S}_{CH}\!\!>C_6H_3=N(CH_3)_2Cl$ oder $(CH_3)_2N—C_6H_3<\!\!{}^{S(Cl)}_{CH}\!\!>C_6H_3—N(CH_3)_2$

Triphenylmethanfarbstoffe. In diese Gruppe gehören eine Anzahl sehr wichtiger und altbekannter Farbstoffe, welche auch in theoretischer Hinsicht von großer Bedeutung sind.

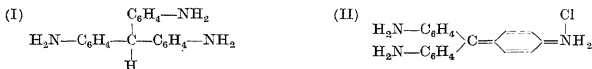
Farbe und Konstitution. Die Farbstoffe erscheinen gebildet durch Einführung von Amino- oder Hydroxylgruppen in die Benzolreste des Triphenylmethans mit nachfolgender Oxydation. Dabei ist es nötig, daß mindestens eine Aminogruppe in p-Stellung zum Methankohlenstoff steht (A).

(A) $(C_6H_5)_2CH—C_6H_4—NH_2$

Untersucht man den Vorgang der Farbstoffbildung genauer, beispielsweise an dem einfachen Fall des Eintritts von je einer Aminogruppe in die drei Benzolkerne in p-Stellung, so zeigt sich, daß zunächst eine farblose Verbindung, das sog. Paraleukanilin, entsteht (I).

Durch Oxydation in Gegenwart von Säure (z. B. Salzsäure) erhält man Farbstoffsalze, welchen Vorgang man beim Paraleukanilin unter Annahme chinoider Bindung verdeutlichen kann (II).

(I) $H_2N—C_6H_4—CH(C_6H_4—NH_2)—C_6H_4—NH_2$

(II) $(H_2N—C_6H_4)_2C=C_6H_4=NH_2Cl$

Fragt man nun, welche Base diesem Farbstoff zugrunde liegt, so ist die Annahme berechtigt, daß diese wie folgt zusammengesetzt ist:

$(H_2N—C_6H_4)_2C=C_6H_4=NH_2—OH$

Tatsächlich kann man auch, wie Homolka fand, durch Behandeln der Farbstoffsalzlösung mit Natronlauge in der Kälte eine rote, in Äther lösliche Fällung erhalten, welche schon durch Kohlensäure in das rote Carbonat übergeht. Erhitzt man jedoch

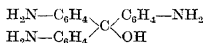
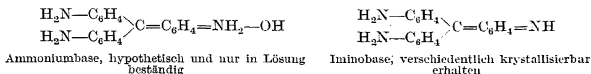
die alkalische Farbstofflösung kurze Zeit, so erhält man eine in Äther viel schwerer und **farblos** lösliche Fällung, welche von Kohlensäure nicht wieder in das Farbsalz zurückgeführt werden kann. Zur Erklärung dieses Vorgangs muß man annehmen, daß die Farbbase Wasser abspaltet und in eine Iminobase übergeht, aus der durch Wasseraufnahme die farblose und beständige Carbinolbase entsteht, das Pararosanilin:

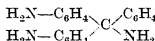
$$(H_2N{-}C_6H_4)_2{>}C{=}C_6H_4{=}NH_2{-}OH$$

Ammoniumbase, hypothetisch und nur in Lösung beständig

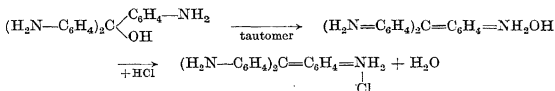
$$(H_2N{-}C_6H_4)_2{>}C{=}C_6H_4{=}NH$$

Iminobase; verschiedentlich krystallisierbar erhalten

$$(H_2N{-}C_6H_4)_2{>}C{<}^{C_6H_4-NH_2}_{OH}$$

Carbinolbase, beständige Form, wieder in den Farbstoff verwandelbar

Durch Behandlung der Farbstoffe mit konz. Ammoniak ist endlich auch eine der Carbinolbase entsprechende farblose Aminobase erhalten worden, bei welcher die Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe ersetzt ist: $(H_2N{-}C_6H_4)_2{>}C{<}^{C_6H_4-NH_2}_{NH_2}$

Danach tritt die Farbstoffbildung wie folgt ein:

$$(H_2N{-}C_6H_4)_2C{<}^{C_6H_4-NH_2}_{OH} \xrightarrow[\text{tautomer}]{} (H_2N{=}C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}NH_2OH$$

$$\xrightarrow[+HCl]{} (H_2N{-}C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{NH_2}} + H_2O$$

Die Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich daher als **chinoide** Verbindungen auffassen.

Auch die sauren Triphenylmethanfarbstoffe, d. h. solche, welche Sulfogruppen enthalten, lassen sich so formulieren. Für eine Monosulfosäure ergibt sich beispielsweise folgende Formel:

$$(H_2N{-}C_6H_4)_2{=}C{=}C_6H_3{=}NH_2 \quad (\text{mit } SO_3{-} \text{ am } C_6H_3, \text{ verbunden mit } NH_2)$$

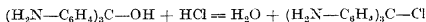
Spektrographische Untersuchungen[1] haben gezeigt, daß z. B. Guineagrün B (A) das grüne Mononatriumsalz der folgenden Verbindung ist: während das Dinatriumsalz farblos ist.

$$C_6H_5{-}C{<}^{C_6H_4=N(C_2H_5)(CH_2-C_6H_4-SO_3[m])}_{C_6H_4-N(C_2H_5)(CH_2-C_6H_4-SO_3Na[m])}$$

Gegen die Auffassung[2] als chinoide Verbindungen sind Einwendungen erhoben worden. Pararosanilin kann nämlich außer der Aufnahme eines Moleküls Salzsäure bei der Farbstoffbildung drei weitere aufnehmen.

Rosenstiehl glaubte den Vorgang der Farbstoffbildung daher folgendermaßen ausdrücken zu können:

$$(H_2N{-}C_6H_4)_3C{-}OH + HCl = H_2O + (H_2N{-}C_6H_4)_3C{-}Cl$$

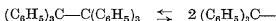
---

[1] **Wales**: J. amer. chem. Soc. **46**, 2124 (1924). Die dort angegebene Formel ist in bezug auf die Stellung der Sulfogruppe nicht richtig. — [2] Die Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe als chinoide Verbindungen ist in **klarer** Form zuerst von **Nietzki** in der „Chemie der organischen Farbstoffe" (1888, I. Aufl.) ausgesprochen worden.

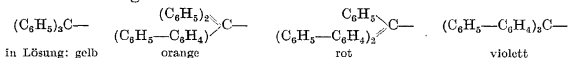
für die drei weiteren Salzsäuremoleküle stehen dann die drei Aminogruppen zur Verfügung. Jedoch ist sein Erklärungsversuch durch die Darstellung des Hydrocyanrosanilins (E. Fischer), das $C\begin{matrix}(C_6H_4NH_2)_3\\CN\end{matrix}$ farblos, unlöslich in Wasser und gegen Alkali beständig ist, als gescheitert anzusehen[1].

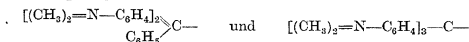
Eine neue Beleuchtung erfuhr die Konstitutionsfrage durch folgende Beobachtungen: Das Triphenylmethan selbst ist eine chemische Verbindung, die von den ihr ähnlichen Kohlenwasserstoffen abweichende Eigenschaften besitzt. Die vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms wird nämlich im allgemeinen nur durch Atome und Reste von einfachem Bau abgesättigt. Bei dem Ersatz des Triphenylmethanwasserstoffs durch die Hydroxylgruppe entsteht das Carbinol, welches aber so merkwürdige Eigenschaften aufweist, daß man sie mit Hilfe der Formel $(C_6H_5)_3C—OH$ nicht erklären kann.

Die Beständigkeit dieses Alkohols gegen Metalle ist so groß, daß man mit Natrium auf 185° erhitzen muß, um das Natriumalkoholat zu erhalten. Die leichte Reduzierbarkeit des Alkohols und die Unmöglichkeit, ihn mittels Methylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu esterifizieren, ist ferner zu erwähnen. Das zugehörige Chlorid, das Triphenylmethylchlorid, endlich wird von kaltem Wasser langsam, von heißem Wasser schnell zersetzt.

Am überraschendsten ist aber, daß die Abspaltung von Halogen aus dem Triphenylmethylchlorid durch Metalle zu dem Triphenylmethyl (Gomberg 1900) $(C_6H_5)_3{\equiv}C—$ führt, der ersten Verbindung mit einer freien Kohlenstoffvalenz. Die feste Verbindung ist farblos, in Lösung ist sie gelb, so daß man in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl annimmt:

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C—$$

Für den Eintritt weiterer Phenylgruppen in das Triphenylmethyl gelten die allgemeinen Grundsätze der Farbvertiefung, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

$(C_6H_5)_3C—$	$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_6H_5—C_6H_4)\end{matrix}{>}C—$	$\begin{matrix}C_6H_5\\(C_6H_5—C_6H_4)_2\end{matrix}{>}C—$	$(C_6H_5—C_6H_4)_3C—$
in Lösung: gelb	orange	rot	violett

Dagegen konnte Wieland[2] zeigen, daß die freien Radikale der basischen Triphenylmethanfarbstoffe:

$$\begin{matrix}[(CH_3)_2{=}N—C_6H_4]_2\\C_6H_5\end{matrix}{>}C— \quad \text{und} \quad [(CH_3)_2{=}N—C_6H_4]_3—C—$$

nicht oder von nur wenig tieferer Farbe sind als Triphenylmethyl selbst, ein Fall, der sich der gesetzmäßigen Regelung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution in den Weg stellt.

Auffallend erscheint auch für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, daß das farblose Triphenylmethylchlorid beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung bildet, aus welcher

---

[1] Vgl. hierzu Petrenko-Kritschenko: Ber. dtsch. chem Ges. **66**, 1049, 1771 (1933) und Hantzsch, Burawoy: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1435 (1933). — [2] Wieland, Popper, Seefried: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1816 (1922).

man durch Wasser Triphenylcarbinol zur Abscheidung bringen kann. Demnach zeigt hier Triphenylmethylchlorid beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure das Verhalten eines halogenwasserstoffsauren Salzes, wonach man dem Carbinol basische Eigenschaften zuerkennen müßte. Dann ist die Färbung nicht nach unseren bisher entwickelten Anschauungen zu erklären, wenn man nicht einen Übergang in eine Art von chinoider Konstitution annehmen will, der Chinolkonstitution (I), welche aber im allgemeinen auch keine Farbigkeit bedingt. Diese Anschauung ist deshalb aufgegeben worden.

$$(C_6H_5)_2C{=}\langle\;\rangle{<}^{H}_{O-SO_3H} \quad (I)$$

Kehrmann wies daher dem Kohlenstoff basische Eigenschaften zu und v. Baeyer nannte die Farberscheinung „Halochromie". Hierunter versteht er die Tatsache, daß farblose und schwach farbige Stoffe sich mit Säuren zu farbigen Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, wie die chinoide, mitwirkt. v. Baeyer und Villiger erklärten diese auffallenden Umsetzungen durch den Begriff der Carboniumvalenz $(C_6H_5)_3C\sim$ um gewöhnliche nicht ionisierbare Valenzen von den metallähnlichen zu unterscheiden. P. Pfeiffer[1] hat in den letzten Jahren ein umfassendes Studium der Halochromieerscheinungen aufgenommen. Er glaubt, daß die drei wichtigsten Gruppen farbiger organischer Molekülverbindungen: die Chinhydrone, die Kohlenwasserstoff-Phenol- und Aminverbindungen der Nitroderivate und die Halochromieverbindungen der Ketone, Aldehyde und Säuren so nahe miteinander verwandt sind, daß sich alle unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen lassen. Pfeiffer faßt daher die so häufige Farbvertiefung bei der Bildung solcher Molekülverbindungen als Veränderung in den Affinitätsverhältnissen auf, die stattfinden, wenn die Addenden miteinander reagieren. Symbolisch drückt er diesen Vorgang z. B. so aus:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C{=}O \xrightarrow{+MeX_n} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}\underset{\downarrow}{C}{=}O \ldots MeX_n$$

Der Pfeil drückt die Summe der vorhandenen und bei der Reaktion noch dazugekommenen Affinität aus.

Es wird dadurch angedeutet, daß durch diese einseitige Absättigung die Farbe der Molekülverbindungen zustande kommt. Folgerichtig betrachtet Pfeiffer beispielsweise die Farbsalzbildung der Triphenylmethan-iminbasen mit Säuren als eine ganz normale Halochromieerscheinung.

Hantzsch[2] hat durch eine umfassende Untersuchung den Begriff der chinoiden Formeln in den der konjugiert-chinoiden umgestalten wollen, wonach die Lichtabsorption auf der Wirkung eines chinoiden Komplexes und einer an sich nicht farbgebenden Aminogruppe beruht, die durch „Konjunktion" mit der chinoiden Gruppe zum Chromophor wird, z. B.:

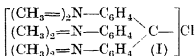
$$NH_2-C_6H_4-C{<}^{C_6H_4=NH_2}_{C_6H_4-NH_2}{>}Cl$$

Auch Kauffmann kommt durch die Vorstellung von der Valenzzersplitterung zu ähnlichen Vorstellungen. So weist er dem Krystall-

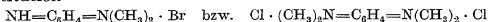
---

[1] Pfeiffer: Liebigs Ann. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); **404**, 1 (1914); **412**, 253 (1916). — Straus, Blankenhorn: Liebigs Ann. **415**, 232 (1918). —
[2] Hantzsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 509 (1919).

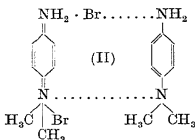
violett[1] z. B. die Formel (I) zu, die in Beziehung zu der des Triphenylmethyls steht.

$$\left[\begin{array}{l}(CH_3{=})_2N{-}C_6H_4\diagdown \\ (CH_3)_2{=}N{-}C_6H_4{-}C{-} \\ (CH_3)_2{=}N{-}C_6H_4\diagup \quad (I)\end{array}\right]Cl$$

Endlich macht v. Georgievics[2] ähnliche Anschauungen geltend, aus denen er folgert, daß die rein formale chinoide Auffassung auf Grund der optischen Untersuchungen nicht stichhaltig ist und der ungesättigte Zustand des ganzen Moleküls die Farbe bedingt, nicht etwa ein chinoid anzunehmender Benzolrest.

Eine weitere gegen die Betrachtung der Farbstoffe als reine Chinoide sprechende Beobachtung Willstätters besteht darin, daß einfache Chinonimine teils farblos, höchstens gelb sind. Diese Tatsache war schwer vereinbar mit der intensiv roten bzw. blauen Farbe der sog. Wursterschen[3] Farbstoffe, denen Bernthsen und Nietzki die Konstitution

$$NH{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2 \cdot Br \quad \text{bzw.} \quad Cl \cdot (CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2 \cdot Cl$$

zuerteilten. Willstätter hat nun festgestellt, daß den Wursterschen Farbstoffen kein vollkommener chinoider Zustand eigen ist.

Er fand in Gemeinschaft mit Piccard[4], daß das chinoide Derivat des Amino-dimethylanilins farblos ist und durch teilweise Reduktion in den roten Farbstoff übergeht. Demnach müßte das Wurstersche rote Farbsalz ein Chinhydron sein, was durch das Formelbild (II) ausdrückbar ist.

$NH_2 \cdot Br \ldots\ldots NH_2$ (II) $N \ldots\ldots N$; H_3C, Br, CH_3; H_3C, CH_3

Da die Wursterschen Farbsalze aber im Gegensatz zu den bekannten Chinhydronen nicht leicht dissoziierbar sind, so denkt sich Willstätter sie als ein homogenes Gesamtmolekül, sieht sie aber als konstitutionell verschieden von den Chinhydronen an und nennt den Zustand eines solchen Moleküls meri- oder verteilt-chinoid.

Auch sollen mehrere Moleküle immer in einem Gleichgewichtszustand zueinander stehen. Willstätter geht nun noch einen Schritt weiter und glaubt bei der Ähnlichkeit zwischen den Wursterschen Farbstoffen und den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, daß letztere verteilt-chinoid seien, zusammengesetzt aus einem Molekül Chinonimin mit einem oder zwei Molekülen Amin. So würde auch die gelbe Farbe der Farbbasen eine Erklärung finden. Zur Bindung der einzelnen Moleküle im Gesamtkomplex nimmt Willstätter Nebenvalenzen an, die

---

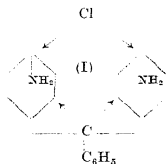
[2] Kauffmann: Die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 303. Stuttgart: Ferd. Enke 1920. Vgl. hierzu die Arbeiten von Hantzsch, welcher die gelben Triphenylmethylsalze ebenfalls als einer solchen Komplexformel entsprechend auffaßt: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2569ff. (1921). Hierzu auch Kehrmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 507 (1922). — Fierz: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 429 (1922) und Kauffmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1967 (1922). — [2] v. Georgievics: Chem.-Ztg **44**, 41 (1920). — [3] Wurster, Sendtner: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1803 (1879); — Wurster, Schobig: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1807 (1879). — Wurster: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2071 (1879); **19**, 3195, 3217 (1886). — Bernthsen: Liebigs Ann. **230**, 162 (1885). — [4] Willstätter, Piccard: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1462 (1908).

in der obigen Formel durch Punkte angedeutet sind. Damit kommt er von ganz anderen Gesichtspunkten aus zu ähnlichen Vorstellungen, wie sie zuerst v. Baeyer[1] ausgesprochen hat, welcher eine Verteilung des chinoiden Zustandes im Molekül der Triphenylmethanfarbstoffe auf die vorhandenen Benzolkerne (I) angenommen hat, ein Zustand, der mit seinen Schwingungen unter den Begriff der sog. Isorrhopesis fällt. Der Unterschied liegt nur darin, daß v. Baeyer diesen Zustand auf den chinoiden Kern beschränkt, Willstätter aber den Ausgleich der Bindungen zwischen 2 oder 3 Kernen annimmt.

Cl

(I) NH_2 NH_2

C

C_6H_5

Schlenk[2] hat gezeigt, daß zwischen den Chinhydronen und den Wursterschen Farbsalzen kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradweiser Unterschied besteht; ihm gelang nämlich die Darstellung von Chinhydronen, welche sich in der Dissoziierbarkeit entsprechend unterscheiden. Nachdem Pfeiffer gefunden hat, daß sowohl Phenoläther wie aromatische Kohlenwasserstoffe mit Chinonen Chinhydrone geben, ja sogar das Hexamethylbenzol (damit ist die Möglichkeit, daß der Wasserstoff des Benzolringes die Bindung vermittelt, ausgeschlossen), dürfen die Chinhydrone aus Aminen und Phenolen (benzoider Teil) als Hydroxyl- bzw. Aminoderivate von Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone aufgefaßt werden. Der merichinoide Zustand ist durch diese von Schlenk und Pfeiffer vorgenommene Umformung ungezwungener zu erklären, und die Formel der Wursterschen Farbsalze ist entsprechend der allgemeinen Schreibweise der Chinhydrone abzuändern:

$$Br(CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}NH_2Br\ldots C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2.$$

Es ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, daß in den Triphenylmethanfarbstoffen Verbindungen von Chinhydroncharakter vorliegen. Die Vorstellung, daß sich der ungesättigte Zustand auf beide Benzolkerne verteilt (v. Baeyer), ist in einer neueren Auffassung der merichinoiden Salze von Hantzsch[3] vertreten worden. Danach können die merichinoiden Verbindungen als Radikalsalze mit vierwertigem Stickstoff (II) aufgefaßt werden. Zu ihrer Einordnung in die Klasse der reinen Halochromieverbindungen scheinen die Unterlagen nicht ausreichend. Für die Gültigkeit der chinoiden Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe hat sich Wieland[4] entschieden eingesetzt, und wohl mit Recht. Er hält jede Art der Absättigung der Radikale durch

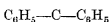
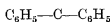
NH_2

(II)

$-NH \cdot HCl$

[1] v. Baeyer: Liebigs Ann. **354**, 152 (1907). — [2] Schlenk: Liebigs Ann. **363**, 324 (1908). — Kehrmann hat zuerst darauf hingewiesen, daß zwischen den Wursterschen Farbsalzen und den Chinhydronen kein grundsätzlicher Unterschied besteht; vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2340 (1908). — [3] Hantzsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 511 (1916). — Vgl. ferner Weitz, K. Fischer: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 432 (1926). — Weitz: Z. Elektrochem. **34**, 538 (1928). — Michaelis: J. amer. chem. Soc. **53**, 2953 (1931) — J. of biol. Chem. **92**, 211 (1931). — Haber, Willstätter: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2852 (1931). — [4] Wieland, Popper, Seefried: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1822 (1922). — Vgl. auch Wieland, Scheuing: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2532 (1921).

Salzbildung am Methankohlenstoffatom, wie sie von Rosenstiehl, eine Zeitlang von v. Baeyer und in valenztheoretisch abgeänderter Form neuerdings wieder[1] vertreten wird, auf Grund seiner Untersuchung über die freien Radikale der basischen Triphenylmethanfarbstoffe für ausgeschlossen.

Für die Veränderung des Moleküls zwecks Vertiefung oder Erhöhung der Farbe gelten in der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe die üblichen Regeln: Einführung von Methyl-, Äthyl-, Phenylgruppen usf. in Amino- und Oxygruppen, Vermehrung der Anzahl der Amino- und Oxygruppen, allgemein Erhöhung des Molekulargewichts, so daß ein näheres Eingehen auf diese Tatsachen nur im einzelnen erforderlich ist.

$C_6H_5—C—C_6H_5$ (=C₆H₄=NH) Fuchsonimin; $C_6H_5—C—C_6H_5$ (=C₆H₄=O) Fuchson

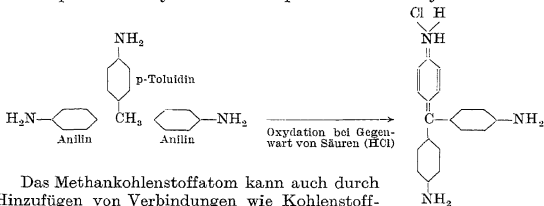
Fuchsonimin Fuchson

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen hat sich eine recht bequeme Art der Namenbildung ergeben, die von dem Namen des roten Triphenylmethanfarbstoffes Fuchsin[2] ausgeht. Man nennt die einfachste Verbindung Fuchsonimin bzw. Fuchson, woraus sich die Bezeichnung für die Farbstoffe nach wissenschaftlichen Grundsätzen ergibt.

Darstellung der Triphenylmethanfarbstoffe. Der Aufbau von Triphenylmethanfarbstoffen ist möglich:

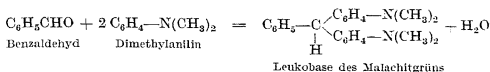
1. Durch Zusammenschweißen dreier Benzolreste, von denen einer eine aliphatische Seitenkette tragen muß, um den „Methankohlenstoff" zu liefern. Hierher gehört die älteste Methode der Fuchsindarstellung, welche im einfachsten Falle folgendes Bild ergibt, wobei wohl zwischenzeitlich p-Aminobenzylalkohol oder p-Aminobenzaldehyd entsteht:

$H_2N—C_6H_5$ (Anilin) + $NH_2—C_6H_4—CH_3$ (p-Toluidin) + $C_6H_5—NH_2$ (Anilin) ⟶ (Oxydation bei Gegenwart von Säuren (HCl)) $ClH·HN=C_6H_4=C(—C_6H_4—NH_2)—C_6H_4—NH_2$

Salzsaures Pararosanilin

Das Methankohlenstoffatom kann auch durch Hinzufügen von Verbindungen wie Kohlenstofftetrachlorid, Oxalsäure, Chlorpikrin usw. geliefert werden. Erhitzt man Phenole mit Oxalsäure oder ein Gemisch solcher mit einem Phenol mit Seitenkette, so entstehen Oxytriphenylmethanfarbstoffe.

[1] Hierzu vgl.: Kehrmann, Goldstein, von Salis: Helvet. chim. Acta **7**, 1057 (1924). — Dilthey: J. prakt. Chem. (2) **109**, 273 (1925). — Madelung: J. prakt. Chem. (2) **111**, 100 (1925); **114**, 1 (1926). — Kehrmann: Helvet. chim. Acta **10**, 670 (1927). — Wizinger: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1377 (1927). — Kehrmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1913 (1927). — Helvet. chim. Acta **10**, 33 (1927). — Madelung, Völker: J. prakt. Chem. (2) **115**, 24 (1927). — Dilthey: Helvet. chim. Acta **10**, 866 (1927). — Dilthey, Dinklage: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1836 (1929). — [2] v. Baeyer, Villinger: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2856 (1904).

Weiter läßt sich Benzaldehyd mit tertiären Basen zu Leukobasen[1] von Triphenylmethanfarbstoffen kondensieren:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{2\,C_6H_4{-}N(CH_3)_2} = \underset{\text{Leukobase des Malachitgrüns}}{C_6H_5{-}\underset{H}{\overset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup C_6H_4{-}N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4{-}N(CH_3)_2\end{matrix}} + H_2O$$

Statt Benzaldehyd können Benzotrichlorid und auch substituierte Benzaldehyde benutzt werden.

2. Durch Zusammenschweißen eines Diphenylmethanderivates mit einem Benzolrest. Die Diphenylmethan-Abkömmlinge sind nach den dort besprochenen Methoden erhältlich. Als solche kommen in Frage Tetramethyl-diaminobenzophenon, das entsprechende Chlorid, Benzhydrole[2] und sogar der Kohlenwasserstoff selbst. Es gelingt, den Vorgang der Diphenylmethan- und Triphenylmethanbildung in einem Vorgang durchzuführen, so z. B. beim Erhitzen von Formaldehyd mit salzsaurem Anilin (Höchster Neufuchsinverfahren). Verwendet man an Stelle der Basen Phenole, so führt dies zu Oxy-triphenylmethanfarbstoffen.

Beispiele:

$$\underset{\text{Tetramethyldiaminobenzhydrol}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4\diagdown\\ (CH_3)_2N{-}C_6H_4\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{matrix}} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} \rightarrow \underset{\text{Hexamethyl-paraleukanilin}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4\diagdown\\ (CH_3)_2N{-}C_6H_4\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_6H_4{-}N(CH_3)_2\\ \diagdown H\end{matrix}}$$

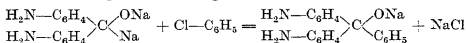
$$\underset{\text{Tetramethyldiaminobenzophenon}}{OC\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{Salzsaures Hexamethyl-pararosanilin}}{C\begin{matrix}\diagup C_6H_4{-}N(CH_3)_2\\ {-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4{=}N(CH_3)_2{-}Cl\end{matrix}}$$

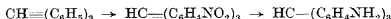
$$CH_2O + C_6H_5NH_2 \rightarrow \underset{\text{Anhydro-formanilin}}{C_6H_5N{=}CH_2}$$

$$C_6H_5N{=}CH_2 + C_6H_5NH_2 \rightarrow \underset{\text{Diamino-diphenylmethan}}{NH_2{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH_2}$$

$$NH_2{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{(Oxydation + HCl)}]{} \underset{\text{Salzsaures Pararosanilin}}{(H_2NC_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}NH_2{-}Cl}$$

Endlich gelingt die Umsetzung der Alkaliverbindungen[3] des Ketons mit aromatischen Halogenverbindungen:

$$\begin{matrix}H_2N{-}C_6H_4\diagdown\\ H_2N{-}C_6H_4\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown Na\end{matrix} + Cl{-}C_6H_5 = \begin{matrix}H_2N{-}C_6H_4\diagdown\\ H_2N{-}C_6H_4\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + NaCl$$

3. Aus Triphenylmethan kann man durch Nitrieren und Reduktion der Trinitroverbindung und nachfolgende Oxydation

$$CH{\equiv}(C_6H_5)_3 \rightarrow HC{\equiv}(C_6H_4NO_2)_3 \rightarrow HC{\equiv}(C_6H_4NH_2)_3$$

Triphenylmethanfarbstoffe enthalten. Diese Umsetzung hatte nur wissenschaftliche Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung der Triphenylmethanfarbstoffe. Durch Diazotieren der Aminotriphenyl-

---

[1] Unter Leukobase (λευκός: weiß) versteht man das farblose Reduktionsprodukt eines Farbstoffes. — [2] Hier ist auch die Kondensation mit Sulfo- und Oxyderivaten des Naphthalins durchführbar (Sandmeyer). — [3] Rodd, Linch: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2174. — DRP. 461148 (British Dyestuffs Corp.) Frdl. **16**, 825 und Z. 508694, Frdl. **17**, 937.

methanfarbstoffe und Verkochen läßt sich die Umwandlung der Amino- in die Oxygruppe bewerkstelligen.

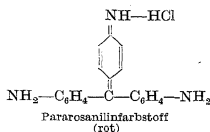
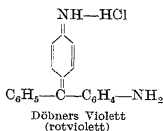
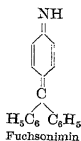
Diamino- und Triamino-triphenylmethanfarbstoffe. *Allgemeines Verhalten.* Die Farbstoffe sind basischer Natur und kommen als salzsaure, manchmal auch als essigsaure, oxalsaure und Chlorzinkdoppelsalze in den Handel. Sie geben auf tannierter Baumwolle klare, reine und sehr kräftige Färbungen, welche aber eine sehr geringe Lichtechtheit besitzen. Auch ihre Säure- und Alkaliechtheit ist im allgemeinen äußerst gering. Durch Einführung von Sulfogruppen entstehen saure Triphenylmethanfarbstoffe fast gleichen Farbtons, welche in Form ihrer Natriumsalze zum Färben von Wolle und Seide Verwendung finden.

Auf die Bedeutung der Komplexsalze mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure [Fanalfarbstoffe (I.G.)] ist schon hingewiesen worden.

Farbe und Konstitution[1]. Die einfachsten Farbstoffe der Diamino- und der Triamino-triphenylmethanreihe sind violett bzw. bläulichrot. Sie leiten sich vom Fuchsonimin ab, welches zwar farbig ist, aber noch sehr geringen Farbstoffcharakter hat.

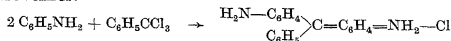
NH ‖ (Benzolring) ‖ C (H$_5$C$_6$ C$_6$H$_5$)
Fuchsonimin

NH—HCl ‖ (Benzolring) ‖ C_6H_5—C—C_6H_4—NH_2
Döbners Violett (rotviolett)

NH—HCl ‖ (Benzolring) ‖ NH_2—C_6H_4—C—C_6H_4—NH_2
Pararosanilinfarbstoff (rot)

Zur Erzielung technisch wertvoller Färbungen ist das Vorhandensein von mindestens zwei Aminogruppen erforderlich. Eine Vertiefung der Farbe kann man durch Alkylierung der Stickstoffgruppen erzielen. Döbners Violett ist rotviolett, der Eintritt von Methylgruppen liefert blauvioletten bis grünen Ton. Die Alkylierung bei den Triaminotriphenylmethanderivaten führt nur zum Violett, das Grün wird durch Abschwächung einer Aminogruppe durch Acetylieren oder Bildung einer Ammoniumverbindung erzielt, endlich auch Umwandlung in eine Chinolingruppe (Farbe zweiter Ordnung ?).

Dagegen führt die Substitution in einem Benzolrest eines grünen Farbstoffes in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom zur Farberhöhung nach Blau hin. Die Alkaliechtheit der Farbstoffe wird dabei durch die Erschwerung des Übergangs in das Carbinol gebessert.

A. Diamino-triphenylmethanfarbstoffe. Der einfachste Farbstoff, das Döbnersche Violett (Aminofuchson-imoniumchlorid) kann erhalten werden durch Erhitzen von Anilin mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Nitrobenzol:

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_5CCl_3 \rightarrow \begin{matrix} H_2N—C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}NH_2—Cl$$

[1] Die Aminotriphenylmethanfarbstoffe geben mit konzentrierten Mineralsäuren mehrsäurige Salze, je nach Anzahl der vorhandenen Aminogruppen. Bei Absättigung aller Aminogruppen entstehen gelbe Salzlösungen, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder hydrolysiert werden.

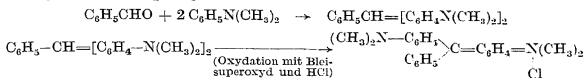
besser aus Benzaldehyd und Anilin. Eine technische Anwendung hat er nicht gefunden.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Solidgrün, Benzalgrün usf.) ist Tetramethyl-aminofuchson-imoniumchlorid, das Tetramethylderivat des Döbnerschen Violetts:

$$\begin{matrix}(p)(CH_3)_2N{-}C_6H_4 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C{=}\langle\;\;\rangle{=}\underset{\displaystyle Cl}{N}(CH_3)_2$$

Es wurde von O. Fischer im Jahre 1877 durch Einwirkung von Chlorzink auf Benzaldehyd und Dimethylanilin und nachfolgender Oxydation des gebildeten Tetramethyldiamino-triphenylmethans erhalten:

$$C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

$$C_6H_5{-}CH{=}[C_6H_4{-}N(CH_3)_2]_2 \xrightarrow[\text{(Oxydation mit Bleisuperoxyd und HCl)}]{} \begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C{=}C_6H_4{=}\underset{\displaystyle Cl}{N}(CH_3)_2$$

Anfangs des Jahres 1878 fand Döbner, daß auch Benzotrichlorid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink Malachitgrün geben. Das heute nach dem Benzaldehydverfahren dargestellte Malachitgrün ist der erste technisch brauchbare Farbstoff dieser Gruppe gewesen und hat das später zu besprechende Methyl- und Äthylgrün durch die größere Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und größere Färbekraft verdrängt.

Es wird für die Baumwollfärberei und Druck, für Papier und Leder viel verwandt. Variationen sind möglich durch Verwendung substituierter Benzaldehyde[1] und anderer aromatischer Basen.

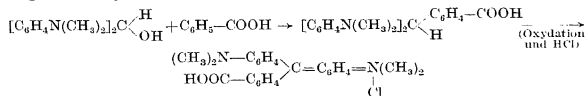
Türkisblau (By) ist entstanden durch Kondensation von Tetramethyldiamino-benzhydrol und p-Nitrotoluol.

Brillantgrün (Äthylgrün, Smaragdgrün, Malachitgrün G) ist das Tetraäthylderivat von Döbners Violett. Der Farbton des aus Diäthylanilin dargestellten Farbstoffes ist etwas gelbstichiger.

Setocyanin O (Gy) und Setoglaucin O (Gy) sind aus o-Chlorbenzaldehyd, Firnblau (G) und Viktoriagrün 3 B (B) aus 2-5-Dichlorbenzaldehyd mit entsprechenden Aminen gewonnen, wobei der Eintritt von Chlor in o-Stellung den Farbton nach Blau verschiebt.

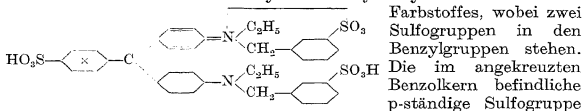
Durch Kondensation von Benzhydrolen mit aromatischen Säuren erhält man Baumwoll-Druckfarbstoffe für Chrombeize (By), so Chromgrün, entstanden durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol und Benzoesäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und nachfolgender Oxydation:

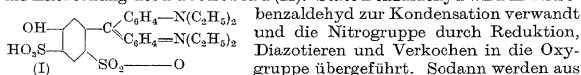
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2C\!\!<\!\begin{matrix}H \\ OH\end{matrix} + C_6H_5{-}COOH \rightarrow [C_6H_4N(CH_3)_2]_2C\!\!<\!\begin{matrix}C_6H_4{-}COOH \\ H\end{matrix} \xrightarrow[\text{(Oxydation und HCl)}]{}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4 \\ HOOC{-}C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{=}C_6H_4{=}\underset{\displaystyle Cl}{N}(CH_3)_2$$

Mit Salicylsäure erhält man Chromviolett, mit 1-2-Oxynaphthoesäure das Chromblau und mit Aminosalicylsäure Chrombordeaux.

[1] Hierzu Hagenbach: Nachruf auf Sandmeyer: Helvet. chim. Acta 6, 151 (1923).

Sulfosäuren von Diamino-triphenylmethanfarbstoffen.

Helvetiagrün ist die Sulfosäure des Malachitgrüns und wird nicht mehr gebraucht, weil sie zu alkaliempfindlich ist und eine ungenügende Lichtechtheit besitzt. Andere Sulfosäuren sind unter der allgemeinen Bezeichnung Säuregrün im Handel. Sie dienen zum Färben von Wolle und Seide, sind aber keineswegs lichtechter als die basischen Farbstoffe. Es müssen hierzu Äthylbenzyl- oder Dibenzylanilin oder schon deren Sulfosäuren als Komponenten gewählt werden, weil Malachitgrün nur im Benzaldehydrest sulfiert wird, eine genügende Wasserlöslichkeit aber erst durch den Eintritt zweier Sulfogruppen herbeigeführt wird, von denen die zweite eben in den Benzylrest tritt. Lichtgrün SF (B) [Säuregrün GG (By), Säuregrün extra konz. (C)] ist die Trisulfosäure des aus der Kondensation von Benzaldehyd mit Benzyl-äthylanilin entstandenen Farbstoffes, wobei zwei Sulfogruppen in den Benzylgruppen stehen. Die im angekreuzten Benzolkern befindliche p-ständige Sulfogruppe (auch andere Gruppen) läßt sich durch einen Arylrest, z. B. p-Phenetidin ersetzen (Brillantindocyanin 6B [I.G.]). Ähnlich ist Nachtgrün A (t-M) aus o-Chlorbenzaldehyd. Alle diese Sulfosäuren leiden unter dem Mangel der Alkaliechtheit.

HO_3S—⟨×⟩—C(—⟨ ⟩=N(C_2H_5)(CH_2—⟨ ⟩—SO_3))(—⟨ ⟩—N(C_2H_5)(CH_2—⟨ ⟩—SO_3H))

Gelöst wurde die Frage der Alkaliechtheit 1888 von Herrmann durch die Entdeckung des Patentblau (M). Statt Benzaldehyd wird m-Nitrobenzaldehyd zur Kondensation verwandt und die Nitrogruppe durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen in die Oxygruppe übergeführt. Sodann werden aus den gebildeten Farbstoffen Disulfosäuren hergestellt, wobei beispielsweise aus Diäthylanilin das Patentblau V (I) entsteht.

OH, HO_3S—⟨ ⟩—C(C_6H_4—$N(C_2H_5)_2$)(C_6H_4=$N(C_2H_5)_2$); SO_2——O (I)

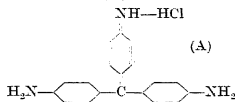
Einmal wird durch die o-Substitution zum Methankohlenstoffatom der Farbton nach Blau verschoben, dann wird aber durch die o-Stellung einer Sulfogruppe die Alkaliechtheit der Farbstoffe bedingt. Während nämlich die Sulfosäuren der Säuregrünreihe mit Natronlauge entfärbt werden, weil offenbar die Neutralsalze keine chinoide Konstitution aufweisen, sondern Carbinole sind, verhält sich dieser Farbstoff wie eine einbasische Säure. Die Annahme, daß eine Bindung zwischen Hydroxylgruppe und Sulfogruppe bestehe, ist abzuweisen, weil das Hydroxyl keine Rolle für die Alkaliechtheit spielt. Sandmeyer[1] bewies dies dadurch, daß er aus der o-Sulfosäure des Benzaldehyds Farbstoffe darstellte, die kaum saure Eigenschaften hatten, aber alkalibeständig waren [Erioglaucin (Gy)]. Die Annahme, daß zwischen der Sulfogruppe und der Carbinolgruppe sich ein inneres Anhydrid bildet, hat viel Bestechendes für sich. Fierz[2] weist aber mit Recht darauf hin, daß auch Chlor und die Methylgruppe ähnliche Wirkung ausüben.

[1] Hierzu vgl. Hagenbach, Nachruf auf Sandmeyer: Helvet. chim. Acta **6**, 165 (1923). — [2] Künstliche organische Farbstoffe, S. 232.

Der einfachste Vertreter ist Xylenblau VS (Gy) aus Benzaldehyd-2-4-disulfosäure und Diäthylanilin, Erioglaucin A (Gy) eine Kombination mit Äthylbenzylanilin, Naphthalingrün V (M) der Farbstoff aus dem Benzhydrol des Tetraäthyl-diaminodiphenylmethans mit Naphthalin-2-7-disulfosäure, ähnlich Wollgrün S (By).

Die Patentblaufarbstoffe dienen als Egalisierfarbstoffe für Wolle, die Verwandtschaft zur Seide ist gering.

B. Triamino-triphenylmethanfarbstoffe. Der einfachste Farbstoff dieser Gruppe ist das Diaminofuchson-imoniumchlorid (A), das sich von der Base Pararosanilin ableitet, während der vom Rosanilin sich ableitende Farbstoff — der Hauptbestandteil des Fuchsins des Handels — um mindestens eine Methylgruppe in o-Stellung zu einer Aminogruppe reicher ist. Somit hat die Vorsilbe „Para" hier nichts mit der Bezeichnung der 1-4-Derivate des Benzols zu tun.

$$NH{-}HCl$$
$$\| \quad (A)$$
$$H_2N{-}C_6H_4{-}C{-}C_6H_4{-}NH_2$$

Die Darstellung des Parafuchsins erfolgt durch Zusammenoxydieren von zwei Molekülen Anilin und einem Molekül p-Toluidin, wobei von den vielen Oxydationsmitteln ursprünglich hauptsächlich Arsensäure, heute vermutlich nur noch Nitrobenzol gebraucht wird. Eine Besprechung dieses Vorganges wird bei der gleichartigen Darstellung des Fuchsins erfolgen. Ebenso ist das Formaldehydverfahren anwendbar.

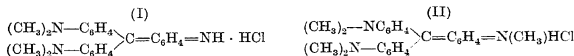
Der Farbstoff, welcher zuerst von Rosenstiehl isoliert wurde und dessen Konstitution E. und O. Fischer[1] einwandfrei ermittelt haben, kommt im technischen Fuchsin vor.

Dichlor-parafuchsin aus p-Aminobenzaldehyd und o-Chloranilin in der Arsensäureschmelze entstanden, besitzt Wirkung gegen Trypanosomen und eine Reihe von Tierkrankheiten.

Methylviolettmarken. Durch Methylieren, Äthylieren oder Benzylieren des Parafuchsins lassen sich violette, blaue bis grüne Farbstoffe erhalten. Ihre Darstellung ist einmal nach der ältesten Methode durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die Farbstoffe möglich. Auf diese Weise hat v. Hofmann das Hofmannsche Violett dargestellt. Die Methode findet keine technische Anwendung mehr.

Man erhält so Mischungen eines Tetramethylproduktes (I), mit

$$\text{(I)} \quad \begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4 \\ (CH_3)_2N{-}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}NH \cdot HCl$$

$$\text{(II)} \quad \begin{matrix}(CH_3)_2{-}NC_6H_4 \\ (CH_3)_2N{-}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}N(CH_3)HCl$$

der Pentamethylverbindung (II) und dem Hexamethylderivat (III). Besser lassen sich diese Farbstoffe durch Kondensation beispielsweise von Tetramethyl-diamino-benzophenon oder den Hydrolen mit Dimethylanilin gewinnen.

$$\text{(III)} \quad \begin{matrix}(CH_3)_2N{-}C_6H_4 \\ (CH_3)_2N{-}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2{-}Cl$$

[1] Eine zusammenfassende Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der wissenschaftlichen Fuchsinchemie bei Hösch: Lebensbild von E. Fischer. Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, Sonderheft (1921).

Eine weitere vielgeübte Methode ist die Oxydation von Dimethylanilin mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kali bei Anwesenheit von Phenol und einer großen Menge Kochsalz. Dabei wird das Kupferchlorid zu Chlorür reduziert und durch chlorsaures Kalium wieder in Chlorid verwandelt. Chlorsaures Kalium ist die Sauerstoffquelle, das Kupferchlorid der Überträger. Es entsteht eine unlösliche Doppelverbindung des Kupferchlorürs mit gebildetem Methylviolett, welche man mit Eisenchlorid zerlegt, wobei sich Kupferchlorid bildet. Das in Lösung gehende Methylviolett wird mit Kochsalz ausgefällt. Der Verlauf der Umsetzung ist so zu erklären, daß Methylgruppen abgespaltet werden, welche das Methankohlenstoffatom in Form von Formaldehyd liefern; sodann tritt mit gebildetem Methylanilin und vorhandenem Dimethylanilin Violettbildung ein. Deshalb läßt sich aus Diäthylanilin kein Violett erhalten. Die Rolle des Phenols ist nicht geklärt, vielleicht kommt ihm nur lösende Wirkung zu. Der Farbstoff ist um so blauer, je mehr Methylgruppen darin vorhanden sind.

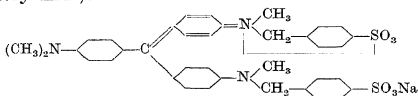
Krystallviolett ist ein aus Phosgen und Dimethylanilin erzeugtes Hexamethylderivat, wobei als Zwischenprodukt Michlers Keton entsteht.

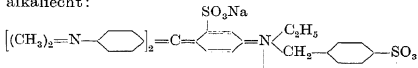
Alle Farbstoffe bilden violette einsäurige Salze, die zweisäurigen sind grün, die dreisäurigen gelb.

In der Medizin findet das Methylviolett als Pyoctaninum coeruleum[1] für antiseptische Zwecke Verwendung.

Säureviolettmarken. Dies sind die Sulfosäuren der Methylviolettfarbstoffe. Sie lassen sich gewinnen durch Sulfurieren solcher oder Aufbau aus entsprechenden Komponenten mit Sulfogruppen. Die Töne gehen von Rotviolett bis zum tiefen Blauviolett, je nach Art und Anzahl der die Aminogruppen substituierenden Reste.

Säureviolett 5B (By) (aus Methylbenzylanilin [nach Fierz] mit folgender Sulfurierung und Kondensation mit Formaldehyd und weiterer mit Dimethylanilin):

$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(=C_6H_4=N(CH_3)CH_2-C_6H_4-SO_3)(-C_6H_4-N(CH_3)CH_2-C_6H_4-SO_3Na)$

Säureviolett 6B (By) ist das Diäthylderivat, Echtsäureviolett 10B (By) enthält in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom eine Sulfogruppe, ist daher alkaliecht:

$[(CH_3)_2=N-C_6H_4]_2=C=C_6H_3(SO_3Na)=N(C_2H_5)CH_2-C_6H_4-SO_3$

Methylgrün (I) ist das Chlor- oder Jodmethylat des Hexamethylderivates, entstanden durch Behandeln des Methylvioletts mit Chlor- oder Jodmethyl. Das Methylgrün verliert beim Erhitzen auf etwa 110°

[1] Vgl. E. Merck: Wissenschaftliche Abhandlungen Nr. 37: Die Anilinfarben in der Therapie, S. 20ff.

allmählich Chlormethyl bzw. Jodmethyl und geht wieder in Methylviolett über. Ein etwas gelbstichigeres Grün läßt sich beim Ersatz des Chlormethyls durch Bromäthyl erhalten (**Äthylgrün**).

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N-C_6H_4 \\ (CH_3)_2N-C_6H_4 \\ H_3C\ \ Cl\end{matrix} \!\!> C=C_6H_4=N(CH_3)_2 \atop Cl \qquad (I)$$

Heute haben diese grünen Farbstoffe (**Hofmanns** Grün) nur theoretische Bedeutung, weil sie durch die billigeren und beständigeren Malachitgrünmarken verdrängt sind. Das Zustandekommen der grünen Farbe beruht bei beiden auf der gleichen Ursache. Wie bei dem Malachitgrün der dritte Benzolrest keine Aminogruppe enthält, so ist bei den Methylgrünfarbstoffen die dritte Aminogruppe durch Absättigung mittels Halogenmethyl für den Farbton wirkungslos gemacht.

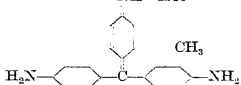
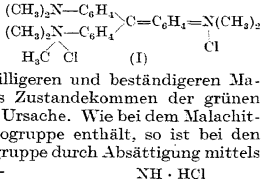
Fuchsin. Diaminomethyl-fuchsonimoniumchlorid.

$$H_2N-C_6H_4-\overset{\overset{NH\cdot HCl}{\parallel}\atop C_6H_4}{C}-C_6H_3(CH_3)-NH_2$$

Die Besprechung dieses Farbstoffes bietet eine Gelegenheit, um auf die Geschichte des Fuchsins einzugehen, die mit der Geschichte der Anilinfarbstoffe[1] überhaupt eng verknüpft ist.

Beim Erhitzen von Anilin mit Äthylenchlorid hatte **Nathanson** 1856 ein rotes Produkt beobachtet, wie auch später ebenso v. **Hofmann** 1858 bei der Behandlung von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff. v. **Hofmann** hat ausführlich den auffallenden Farbstoffcharakter des als Nebenprodukt erhaltenen Stoffes beschrieben. Erst **Verguin**, ein Lehrer am Collège de Lyon, fand durch Erhitzen des toluidinhaltigen Handelsanilins mit wasserfreiem Zinnchlorid die erste technische Darstellung des roten Farbstoffes, welche er der Seidenfärberei **Renard frères** in Lyon überließ. Am 8. April 1859 wurde das erste französische Patent auf den Farbstoff von der Farbe der Fuchsiablüte, das Fuchsin, genommen. Der Erfolg war viel größer als der von **Perkins** Violett, dem Mauvein (Azinfarbstoff), erhalten durch Oxydation des Anilins mit Kaliumbichromat.

Das Fuchsin bestach trotz seiner mangelnden Echtheit durch seinen verführerischen Glanz[2] und durch die Möglichkeit der Massendarstellung. Die Verwendung jeglicher Oxydationsmittel wurde versucht und die Erfindung auf die Homologen des Anilins ausgedehnt. Auch lernte man allmählich die Farbstoffschmelze reinigen. Vom Zinnchlorid kam man so nach Anwendung von Quecksilbernitrat, das der Herstellung in Deutschland diente, zur Arsensäure, welche als Oxydationsmittel von **Medlock** im Jahre 1860 in England zum Patent angemeldet wurde. Dieses Patent wurde von **Read Holliday** zu Fall gebracht, und die beste Methode war damit frei. Auch die französische Fabrik **Renard frères** und **Frank** in Lyon, später in die Aktiengesellschaft **La Fuchsine** umgewandelt, konnte trotz anfänglicher glänzender Ergebnisse keine dauernden Erfolge erzielen, weil sie den Fortschritt der

---

[1] Vgl. **Caro**: Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Ber. dtsch. chem. Ges. **25** R., 1029 (1892). — [2] Auf der Weltausstellung in London war eine meterhohe Krone aus Rosanilinacetatkrystallen im damaligen Werte von 800 Pfund Sterling zu sehen.

Wissenschaft unberücksichtigt ließ. Inzwischen fanden Girard und de Laire in Paris die Phenylierung des Fuchsins (Anilinblau).

In der Arsensäureschmelze des Fuchsins lag mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Arsens jedoch eine Gefahr für den Verbraucher, so daß eine möglichst vollständige Reinigung des Fuchsins nötig blieb. Erst Coupier gelang es, Nitrobenzol als Oxydationsmittel an Stelle der Arsensäure mit gutem Erfolge einzuführen.

Darstellung des Fuchsins. Als Ausgangsmaterialien werden Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin in gleichen Mengen verwandt. Dieses Basengemisch führt den Namen „Anilin für Rot". Als Oxydationsmittel dient Arsensäure oder heute Nitrobenzol.

Beim Arsensäureverfahren wird das Basengemisch mit sirupdicker Arsensäurelösung 8—10 Stunden auf 190° erhitzt. Ein Teil des Basengemisches destilliert mit Wasser gemischt ab und kann, solange es noch p-Toluidin enthält, zu einer neuen Operation gebraucht werden. Die von p-Toluidin freien Destillate „échappés" dienen zur Darstellung von Safraninen (s. dort). Die Rohschmelze wird ausgelaugt, sodann mit Kochsalz in salzsaures Fuchsin und arsenigsaures bzw. noch arsensaures Natrium umgesetzt und das Fuchsin aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert. Das Arsensäureverfahren liefert größere Krystalle wie die anderen Verfahren, aber stets etwas arsenhaltiges Fuchsin.

Die Mutterlaugen enthalten Mauvein und Chrysanilin (s. dort), welche sich auf Grund von Nebenreaktionen bilden, ferner noch eine Anzahl nichtstudierter Verbindungen.

Beim Nitrobenzolverfahren wird das Anilin für Rot mit Salzsäure, Eisen und Nitrobenzol erhitzt, wobei das Eisen als Chlorür vom Nitrobenzol zu Chlorid oxydiert wird und die Rolle des Sauerstoffüberträgers spielt. Das Nitrobenzol oxydiert vermutlich die Methylgruppe des p-Toluidins zur Aldehydgruppe, ähnlich wie bei der Darstellung von Aldehyden mittels Phenylhydroxylamin-sulfosäuren nach Sandmeyer[1].

Nach dem Formaldehydverfahren endlich lassen sich auch andere Homologe des Parafuchsins darstellen, wie das Neufuchsin (M), welches 3 Methylgruppen in o-Stellung zu den Aminogruppen enthält. Dieses ist wasserlöslicher wie die niedrigen Homologen.

Im Handel heißt das reinste Fuchsin[2] Diamantfuchsin, andere unreine Marken sind Cerise, Amaranth, Grenat und Marron.

Durch Einführung von Alkylresten in die Aminogruppen des Fuchsins gelingt es, zu violetten Farbstoffen ebenso wie beim Pararosanilin zu kommen. Triäthylrosanilin ist das „Hofmanns Violett" aus Fuchsin und Jodäthyl.

Anilinblau. Die Einfügung von Phenylresten in die Aminogruppen des Fuchsins führt zu dem wichtigen Anilinblau (Girard und de Laire 1860). Die Farbe geht mit der Anzahl der eingetretenen

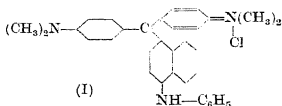
---

[1] Hagenbach: Nachruf auf Sandmeyer. Helvet. chim. Acta **6**, 155 (1923). — [2] Die bekannte Reaktion, Fuchsin mit schwefliger Säure zu entfärben und das Produkt als Reagens auf Aldehyde zu verwenden, ist von Wieland aufgeklärt worden; vgl. Wieland, Scheuing: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2527 (1921).

Phenylgruppen von einem rotstichigen Blau (violett) in ein grünstichiges Blau über.

Das Rosanilin muß für die Darstellung eines reinen Blaues möglichst einheitlich sein, weil sich die verschiedenen Homologen verschieden schnell phenylieren und die niederen Homologen schon der Zersetzung wieder unterliegen, ehe vollständige Phenylierung der höheren eingetreten ist. Endlich ist aus unbekannten Gründen die Gegenwart von organischen Säuren nötig, z. B. Benzoesäure. Auch das für die Phenylierung angewendete Anilin muß rein sein, weil sonst rotstichige Blau erhalten werden; es führt den Namen „Anilin für Blau" oder Blauöl. Aus Rosanilin, das im wesentlichen aus dem Methylabkömmling des Pararosanilins besteht, soll nur ein Diphenylderivat entstehen, aus Neufuchsinbase (dem Tritolylderivat) kann kein Anilinblau erhalten werden. Diese Angabe wird von Fierz[1] bestritten.

Die Farbstoffe, welche wechselnde Mengen Mono-, Di- und Triphenylrosanilin enthalten, je nach der Menge des angewandten Anilins, der Zeitdauer und der Temperatur der Einwirkung, kommen unter dem Namen Rosanilinblau, Spritblau, Lyonerblau u. a. in den Handel. Sie sind in Wasser unlöslich und dienen zum Färben von Spritlacken, für Stempel- und Schreibmaschinenbänderfarben. Durch Kondensation werden ebenfalls Farbstoffe mit Phenylgruppen hergestellt, so Viktoriablaumarken, z. B. Viktoriablau B (B) aus Michlers Keton und Phenyl-1-naphthylamin (I), ferner Nachtblau (B) (das äthylierte Derivat).

$(CH_3)_2N—C_6H_4—C(=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl)—C_{10}H_6—NH—C_6H_5$ (I)

Diese Farbstoffe sind noch so leicht löslich, daß sie in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung finden.

Sulfosäuren des Fuchsins und des Anilinblaus. Die Sulfosäure des Fuchsins, das Säurefuchsin oder Fuchsin S, bei welchem die Sulfogruppe in m-Stellung zum Methankohlenstoffatom eintritt, hat den gleichen Ton wie Fuchsin und ist, wie zu erwarten, alkaliunecht. Die Sulfurierung geht beim Anilinblau leichter als beim Fuchsin vor sich, so daß schon konzentrierte Schwefelsäure genügt. Man schließt daraus, daß die Sulfurierung in den Phenylresten der Aminogruppen geschieht. Je nach Zeitdauer entstehen Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäuren. Die Monosulfosäure ist in Form des Natriumsalzes das Alkaliblau.

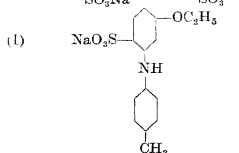
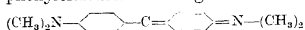
Die Di- und Trisulfosäuren kommen als Natriumsalze unter dem Namen Marineblau, Wasserblau, Baumwollblau u. a. m. in den Handel. Je nach der Zahl der Sulfogruppen ist ihr Verhalten ein wenig abgestuft. Niedriger sulfurierte Produkte finden für Seide, höher sulfurierte für Baumwolle auf Antimonbeize Anwendung.

Die Sulfosäuren des Anilinblaus haben übrigens eine geschichtliche Bedeutung, weil das Anilinblau der erste Farbstoff war, an welchem die Sulfurierung zur Erzielung der Wasserlöslichkeit ausgeführt wurde (Nicholson 1862).

---

[1] Künstliche organische Farbstoffe, S. 262.

Durch Kondensation von Michlers Keton und p-Tolyl-m-äthoxy-phenylendiamin und folgende Sulfurierung wird das Säureviolett 6 BN (B) erhalten (I).

(I) $(CH_3)_2N-C_6H_3(SO_3Na)-C=C_6H_3(SO_3)=N-(CH_3)_2$; $NaO_3S-C_6H_2(OC_2H_5)-NH-C_6H_4-CH_3$

(Konstitution nach Fierz[1])

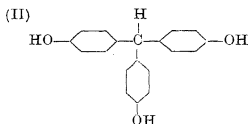
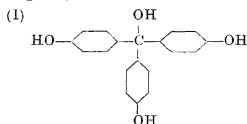
Aldehydgrün, der älteste grüne Farbstoff, entsteht durch Behandlung von Rosanilin mit Aldehyd und konzentrierter Schwefelsäure und weiterer Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium. Seine Konstitution ist nicht aufgeklärt[2]. Vor Entdeckung des Jodgrüns fand es starke Verwendung als basischer Farbstoff.

Dioxy- und Trioxy-triphenylmethanfarbstoffe. Denkt man sich in den Diamino- oder Triamino-triphenylmethanfarbstoffen die Aminogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt, so erhält man Aurine oder Rosolsäurefarbstoffe. Der einfachste Vertreter der Dioxytriphenylmethanfarbstoffe ist das Benzaurin, das sich von einem Dioxytriphenylcarbinol ableiten würde.

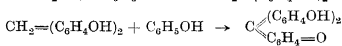
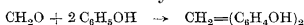
$C_6H_5-C(=C_6H_4=O)-C_6H_4-OH$

Der dem Parafuchsin entsprechende Farbstoff würde einem Trioxytriphenylcarbinol von der Konstitution (I) entsprechen.

(I) $HO-C_6H_4-C(OH)(C_6H_4-OH)-C_6H_4-OH$

(II) $HO-C_6H_4-CH(C_6H_4-OH)-C_6H_4-OH$

Diese Verbindung ist nur als Triacetylderivat bekannt, die Leukoverbindung dagegen (II) ist beständig, sie geht durch Oxydation in den Farbstoff (III) über. Die Farbstoffe sind in freiem Zustande gelb, als Salze rot, haben aber keine technische Bedeutung.

(III) $HO-C_6H_4-C(=C_6H_4=O)-C_6H_4-OH$

Für die Darstellung kommt die Behandlung von Phenolen mit wasserentziehenden Mitteln bei Gegenwart einer den Methankohlenstoff liefernden Verbindung in Betracht oder die Kondensation von 1 Mol Formaldehyd mit 3 Mol Phenol, wobei zwischenzeitlich Dioxydiphenylmethanderivate entstehen.

$$CH_2O + 2\,C_6H_5OH \rightarrow CH_2{=}(C_6H_4OH)_2$$

$$CH_2{=}(C_6H_4OH)_2 + C_6H_5OH \rightarrow C\begin{cases}(C_6H_4OH)_2\\ C_6H_4{=}O\end{cases}$$

Erst seit einiger Zeit hat diese Gruppe erneute Beachtung gefunden, weil durch Kondensation substituierter Benzaldehyde (o-Oxy-, Chlor-, Sulfo-, Nitroderivate) mit Oxycarbonsäuren

[1] Künstliche organische Farbstoffe, S. 261. — [2] Vgl. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. 5. Aufl., S. 172.

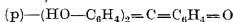
Beizenfarbstoffe entstehen, welche beim Nachchromieren auf Wolle rote bis blauviolette, sehr lebhafte und waschechte, aber wenig lichtechte Töne liefern.

Einzelne Farbstoffe.

Benzaurin[1] (I) wurde von Döbner aus Benzotrichlorid und Phenol erhalten.

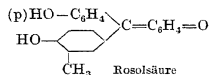
(I) $C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4\text{—}OH(p) \\ C_6H_4{=}O \end{cases}$

Aurin (Pararosolsäure)

$$(p)\text{—}(HO\text{—}C_6H_4)_2{=}C{=}C_6H_4{=}O$$

Die Geschichte dieses Farbstoffes ist reich an Irrtümern. Der Farbstoff ist zuerst von Runge (1834) bei der Oxydation des Phenols beobachtet worden, später (1861) haben Kolbe und Schmitt die Darstellung durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure aufgefunden. Als Caro und Wanklyn (1866) aus diazotiertem Rosanilin die Rosolsäure (den um eine Methylgruppe reicheren Farbstoff) erhielten, glaubten sie, daß er mit dem Aurin identisch sei. Dieser Irrtum fand erst nach langem Streit durch die Aufklärung sein Ende, welche die Arbeiten von E. und O. Fischer in der Rosanilingruppe brachten. Somit herrscht in der älteren Literatur eine ziemliche Verwirrung. Aurin ist giftig.

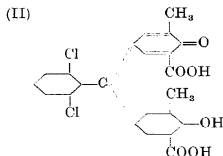
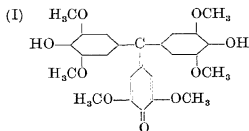
Rosolsäure. Dieser homologe Farbstoff entsteht aus dem diazotierten Rosanilin durch Verkochen oder beim Erhitzen von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure. Paeonin oder rotes Corallin durch Erhitzen von Aurin mit Ammoniak unter Druck erhalten, ist wohl ein Oxy- und Aminogruppen enthaltender Triphenylmethanfarbstoff.

$(p)HO\text{—}C_6H_4\text{—}C(\text{—}C_6H_3(CH_3)\text{—}OH){=}C_6H_4{=}O$

Rosolsäure

Hexamethoxy-aurin ist identisch mit dem Eupitton Liebermanns[2] (aus Buchenholzkreosot mit Barytwasser erhalten) und wahrscheinlich auch mit dem Pittakall Reichenbachs.

Dieser Farbstoff bildet sich bei Einwirkung von Hexachloräthan auf 2 Mol. Pyrogallol-dimethyläther und 1 Mol Methylpyrogalloldimethyläther in alkoholischer Kalilauge bei 160—170°. Er hat die Konstitution (I).

(I) $[HO\text{—}C_6H_2(OCH_3)_2]_2C{=}C_6H_2(OCH_3)_2{=}O$

(II) $Cl_2C_6H_3\text{—}C(\text{—}C_6H_2(CH_3)(COOH)\text{—}OH){=}C_6H_2(CH_3)(COOH){=}O$

Die Eupittonsäure ist in freiem Zustande gelb und bildet blaue Salze. Technisch wertvolle Farbstoffe gewinnt man erst durch Verwendung von o-Oxycarbonsäuren als Komponenten, so Eriochromazurol B (Gy) aus 2-6-Dichlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure (II), ferner Eriochromcyanin R (Gy) aus der Benzaldehyd-o-sulfosäure und o-Kresotinsäure.

[1] Zur Konstitution vgl. R. Meyer, Gerloff: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 98 (1923). — [2] Liebermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1026 (1901).

Aurintricarbonsäure entsteht bei der Kondensation von Salicylsäure mit Formaldehyd, sie entspricht der Konstitution und fand als seifenechter Druckfarbstoff (Chromviolett) (Gy) oder Chromrubin (By) beschränkte Verwendung.

$$\left(\begin{matrix}HOOC\\OH\end{matrix}\!\!>C_6H_3\right)_2=C=C_6H_3\!<\!\begin{matrix}O\\COOH\end{matrix}$$

Naphthochromblau BN (Ciba) ist der Farbstoff aus 1-2-Oxynaphthoesäure und Tetrachlorkohlenstoff.

Abkömmlinge der Triphenylcarbinol-carbonsäure. Denkt man sich in einem Benzolring des Triphenylmethans ein zum Methankohlenstoff o-ständiges Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt, so erhält man die Triphenylmethan-carbonsäure (I), welche durch Oxydation in die Triphenylcarbinol-carbonsäure übergeht (II), letztere bildet als Anhydrid (Lacton) das Phthalophenon, das einfachste Phthalein (III).

(I) C—H, —COOH (II) C—OH, —COOH (III) C—O, —CO (IV) O, C—O, —CO

Sind die beiden Benzolkerne, welche das Carboxyl nicht tragen, durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden, so liegt die Muttersubstanz der Phthaleinfarbstoffe vor, das Fluoran (IV).

Das Fluoran enthält andererseits auch den Xanthenring (A).

O CH_2 (A) O O CH (B)

Vom Xanthen aus kommt man durch Oxydation zu den Fluoronen, dessen einfachster Vertreter noch nicht bekannt ist (B).

Die sich vom Fluoron durch Eintritt von Auxochromen ableitenden Farbstoffe haben keine technische Bedeutung (Acetfluorescein, Resorcinbenzein), während man vom Fluoran aus wertvolle Farbstoffe erhält. So steht die ganze Gruppe als vermittelndes Glied zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den Xanthonfarbstoffen, z. B. Euxanthon, da, nur von höherer Bedeutung als die letzteren.

Das Fluorescein wurde von v. Baeyer 1871 entdeckt, von Caro (1874) wurde das technisch wichtige Eosin dargestellt, Ceresole fand 1887 die Rhodamine.

Bildung der Phthaleine. Erhitzt man Phthalylchlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, so entsteht das Phthalophenon (I); behandelt man Phthalsäure-anhydrid mit Phenolen unter Zufügung wasserentziehender Mittel[1], so entstehen Oxyderivate, als einfachstes das Phe-

$$H_4C_6\!<\!\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\!>\!O + 2\,C_6H_6 \rightarrow \begin{matrix}H_5C_6\diagdown\diagup C_6H_5\\C\!-\!O\\|\quad|\\H_4C_6\!-\!CO\end{matrix}$$

(tautomere Form!) (I)

$$H_4C_6\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + 2\,C_6H_5OH \rightarrow \begin{matrix}HO\!-\!H_4C_6\ C_6H_4\!-\!OH\\C\!-\!O\\|\quad|\\H_4C_6\!-\!CO\end{matrix}$$

(II)

[1] Die Kondensation kann auch zu Anthrachinonderivaten führen; siehe z. B. unter Chinizarin.

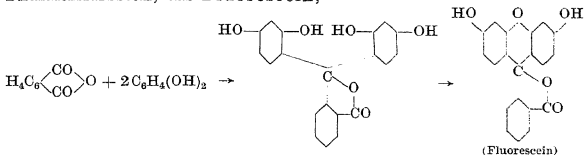
nolphthalein (II), wobei es sich ergibt, daß der Methankohlenstoff in die p-Stellung zu den Hydroxylgruppen tritt (A). Als Nebenreaktion tritt aber auch eine Kondensation in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom ein, welche unter Anhydridbildung zum Fluoran führt (B).

(A) HO— —OH C O CO (Phenolphthalein)

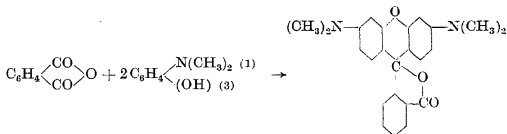
(B) OH HO C O CO → O C O CO (Fluoran)

Ersetzt man das Phenol durch Resorcin, so entsteht der einfachste Phthaleinfarbstoff, das Fluorescein,

$$H_4C_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2\,C_6H_4(OH)_2 \rightarrow$$

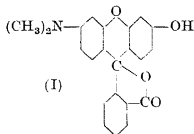
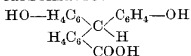
HO— —OH HO— —OH C O CO → HO O OH C O CO (Fluorescein)

Weiter kann man, wie zum Pyronin durch die Synthese aus Formaldehyd und Dimethyl-m-aminophenol, zu stickstoffhaltigen Fluoranabkömmlingen, den Rhodaminen, kommen, wenn man Phthalsäureanhydrid auf z. B. Dimethyl-m-aminophenol wirken läßt:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2\,C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_2\ (1)}_{(OH)\ (3)} \rightarrow$$

$(CH_3)_2N$— O —$N(CH_3)_2$ C O CO

Endlich kann man aus den Komponenten Dimethyl-m-aminophenol, Resorcin und Phthalsäureanhydrid Verbindungen der Form (I) erhalten, welche den Namen Rhodole, zum Teil auch Rhodine führen.

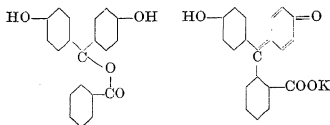
(I) $(CH_3)_2N$— O —OH C O CO

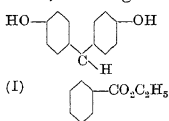
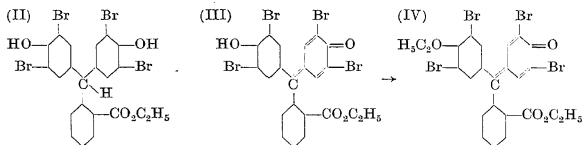
Reduziert man das Phenolphthalein, so erhält man Phenophthalin, die Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure:

$$HO{-}H_4C_6\diagdown\ \diagup C_6H_4{-}OH \\ C \\ H_4C_6\diagup\ \diagdown H \\ \diagdown COOH$$

Genau so läßt sich aus dem Phthalophenon die Triphenylmethancarbonsäure erhalten. Entzieht man den Phthaleinen sehr energisch Wasser, so gehen sie unter Abspaltung eines Phenolrestes in Anthrachinon-

derivate über. Der Übergang von Phthalophenon in Phenolphthalein ist durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung ermöglicht worden. Endlich läßt sich aus der Triphenylmethan-carbonsäure die Carboxylgruppe abspalten und dabei Triphenylmethan erhalten. Mit diesen Umsetzungen ist die Strukturformel der Phthaleine sichergestellt. Ihre Erforschung ist v. Baeyer zu verdanken.

Konstitution der Phthaleine. Das Phthalophenon und seine Hydroxylderivate zeigen keine Farbigkeit. Das Phenolphthalein, welches sich in Alkohol farblos löst, wird dagegen durch Zusatz von Alkali rot, weshalb es vielfache Anwendung als Indicator findet.

Dieser auffallende Vorgang kann nur so erklärt werden, daß in den farbigen Salzen der Phthaleine tautomere Verbindungen vorliegen. Die einfachste Erklärung dieser Erscheinung kann durch chinoide Anordnung unter Aufspaltung des Lactonringes vorgenommen werden. Um diese Ansicht zu stützen, sind viele Versuche unternommen worden.

Phenolphthalein (lactoid) Kaliumsalz (chinoid)

Friedländer wollte durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphthaleinsalz das Oxim darstellen, um nachzuweisen, daß eine Chinongruppe vorhanden sei. Die Konstitution der erhaltenen Verbindung entspricht aber wahrscheinlich keinem Oxim. Man hat weiterhin versucht, die Frage durch Darstellung der Äther zu klären, insbesondere auch, um festzulegen, ob freies Phenolphthalein in der chinoiden Form existenzfähig sei, was sich durch die Farbe verraten müßte. Das Phenolphthalein gibt nun beim Behandeln mit Bromäthyl in alkalischer Lösung einen farblosen Diäthyläther, dem nach der geschilderten Auffassung nur die Lactonformel zukommen kann. Geht man aber vom farblosen Phenolphthalinäthylester (I) aus, bromiert ihn (II), und oxydiert, so erhält man einen gelben Ester (III), der sich in einen wiederum gelben Äther verwandeln läßt (IV).

Durch Verseifen erhält man einen farblosen Äthyläther offenbar von folgender Konstitution (A).

Auch die Tatsache, daß beim Versetzen des Phenolphthaleins mit starkem Alkali sich ein farbloses Salz bildet, kann ihre Erklärung in der Entstehung des Trikaliumsalzes der Konstitution (B) finden.

Versuche[1], durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenolphthalein festzustellen, ob der Rest der Azogruppe in beide Kerne oder in nur einen Kern eintritt, womit in ersterem Falle der Phenolcharakter beider Kerne, in letzterem der Chinoncharakter eines Kernes erwiesen würde, haben bis jetzt zu keinem sicheren Ergebnis geführt.

(A) H_5C_2O, Br, Br, Br, OH, Br, C, O, CO (B) KO, OK, C, OH, COOK

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Fluorescein und seinen Abkömmlingen. Wie später bei den Chinoniminfarbstoffen des näheren angeführt werden wird, schreibt man dem Sauerstoff basische Eigenschaften zu. So ist von Collie und Tickle[2] beim Dimethylpyron (I) Salzbildung festgestellt worden, die mit Hilfe vierwertigen Sauerstoffes erklärt werden kann; solche Salze nennt man Oxoniumsalze (II).

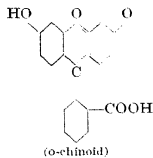
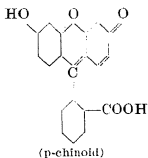
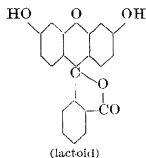
(I) CO, HC, CH, H_3C—C, C—CH_3, O

Dekker[3] fand beim Phenyl-xanthon die gleiche Erscheinung und faßte die Salze als Xanthoniumsalze auf, z. B. (III).

Auch Fluorescein gibt ein salzsaures Salz, später ist es sogar Kehrmann gelungen, krystallisierte Oxonium-bicarbonate des Fluoresceins zu gewinnen und festzustellen, daß nicht die Art der die Verbindung zusammensetzenden Elemente, sondern vielmehr deren molekularer Aufbau für das Zustandekommen der alkaliähnlichen Natur einer organischen Verbindung der ausschlaggebende Gesichtspunkt ist.

(II) CO, HC, CH, H_3C—C, C—CH_3, O, H Cl (III) Cl, O, C, C_6H_5

Für das Fluorescein kommen deshalb drei Formeln in Betracht:

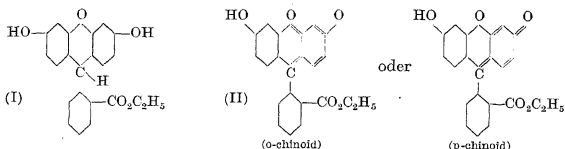
HO O OH, C, O, CO (lactoid) HO O O, C, COOH (p-chinoid) HO O O, C, COOH (o-chinoid)

Die älteren Untersuchungen auf diesem Gebiete beziehen sich nun lediglich auf die Frage, ob das Fluorescein lactoid oder p-chinoid auf-

---

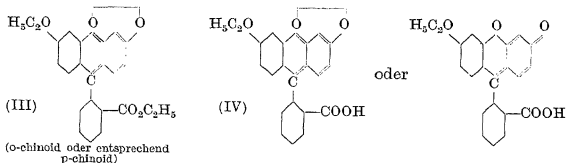
[1] Oddo, Vasallo: Gazz. chim. Ital. **42 II**, 204 (1912): **43 II**, 175 (1913) — Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 967 (1914) — Gazz. chim. Ital. **44 I**, 389 (1914). — Schestakow, Nocken: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 331, 1902 (1914). — [2] Collie, Tickle: J. chem. Soc. Lond. **75**, 710 (1899). Vgl. auch den Abschnitt „Oxoniumverbindungen" von Kehrmann in Houben: Die Methoden der organischen Chemie. 3. Aufl., Bd. III, insbesondere S. 520ff. Leipzig: Georg Thieme 1930. — [3] Bünzly, Dekker: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2931 (1904).

zufassen sei. Die gelbe Farbe des freien Fluoresceins müßte nach unseren Anschauungen eine lactoide Form ausschließen.

Nietzki fand weiter, daß man beim Esterifizieren des Fluorescins[1] mit Alkohol und Salzsäure eine Äthylverbindung erhält, welche nach ihrer Entstehung ein Ester sein muß (I).

(I) HO—…—OH, O, C—H, —$CO_2C_2H_5$ (II) HO, O, O, C, —$CO_2C_2H_5$ (o-chinoid) oder HO, O, O, C, —$CO_2C_2H_5$ (p-chinoid)

Bei der Oxydation gibt er einen farbigen Ester des Fluoresceins, dem nun chinoide Struktur zugeschrieben werden muß (II).

Weiteres Behandeln mit 1 Mol Natriumäthylat und überschüssigem Bromäthyl führt zu einem farbigen Monoäthylfluorescein-äthylester, dem chinoide Struktur zugebilligt werden muß (III).

(III) H_5C_2O, O, O, C, —$CO_2C_2H_5$ (o-chinoid oder entsprechend p-chinoid) (IV) H_5C_2O, O, O, C, —COOH oder H_5C_2O, O, O, C, —COOH

Durch Verseifung der am Carboxylrest sitzenden Alkoholgruppe erhält man den farbigen Mono-äthyläther (IV).

Neben dem oben beschriebenen farbigen Monofluoresceinäthylester bildet sich in geringerer Menge ein farbloser Fluorescein-diäthyläther, welcher auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Bromäthyl neben den anderen vorhin beschriebenen Äthern entsteht und der nur von lactoider Konstitution sein kann.

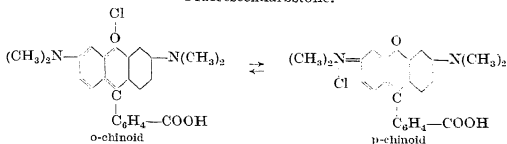
H_5C_2O—…—OC_2H_5, O, C, O, CO

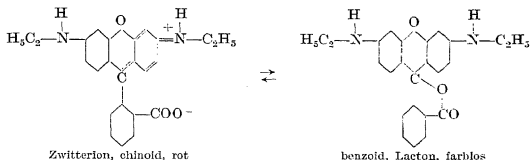
Die einzige Schwierigkeit besteht in der Tatsache, daß es nicht gelingt, farbloses Fluorescein darzustellen, was die lactoide Formel voraussieht. Orndorff[2] gibt in einer Untersuchung an, Fluorescein in zwei Formen, einer gelben und einer roten, erhalten zu haben; ersterer schreibt er lactoide, letzterer chinoide Konstitution zu. Zwischen den beiden chinoiden Formen eine Entscheidung zu treffen, ist mit den heutigen Mitteln unmöglich.

Bei den Rhodaminen besteht natürlich auch die Möglichkeit, ihnen o-chinoide Konstitution zuzuschreiben:

[1] Fluorescin heißt das Reduktionsprodukt des Fluoresceins. — [2] Orndorff, Hemmer: J. amer. chem. Soc. **49**, 1272 (1927).

$(CH_3)_2N$—[Xanthenring, O—Cl]—$N(CH_3)_2$ ⇄ $(CH_3)_2N$=[Xanthenring, O; Cl]—$N(CH_3)_2$
C—C_6H_4—COOH   C—C_6H_4—COOH

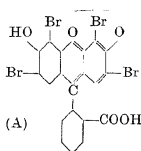
o-chinoid   p-chinoid

Ein zwingender Grund, außer um formale Übereinstimmung mit dem Fluorescein herzustellen, besteht jedoch nicht. Diäthylrhodamin[1] ist rot und geht beim Sieden in Toluollösung farblos in Lösung, so daß die Änderung der Lichtabsorption mit dem Übergang der polaren in die unpolare Verbindung erklärt werden könnte:

Zwitterion, chinoid, rot   benzoid, Lacton, farblos

Farbe und Konstitution. Das Fluorescein selbst ist infolge seiner Unechtheit nicht brauchbar. Es zeigt aufgefärbt gelben Ton und in Lösung eine grüne Fluorescenz, welche allen Abkömmlingen eigen ist. Durch Aufnahme von Brom, Jod und Chlor in die zwei dem Pyronring angegliederten Benzolkerne wird der Ton nach rot hin verschoben. Durch weitere Einführung von Halogen in den Phthalsäurerest kann die Färbung etwas nach Blau hin verschoben werden, während die alleinige Einfügung von Halogen in den Phthalsäurerest nur geringe Verschiebung gegenüber dem Fluorescein hervorbringt.

Die Farbstoffe finden Verwendung zum Färben von Seide und im Wolldruck. Sie sind auch mit Chrombeize auf Baumwolle zu befestigen und werden in der Lack- und Papierfärberei gebraucht. Die basischen Rhodaminfarbstoffe dagegen zeigen größere Echtheit, sie finden Verwendung auf tannierter Baumwolle oder als Sulfosäuren in der Wollfärberei. Ihr Farbton ist ein prachtvolles Rot mit starker Fluorescenz. Erst der Eintritt von Anilin, noch stärker der von p-Phenetidinresten in beiden Benzolkernen bewirkt Verschiebung des Farbtones nach Blau, während der Eintritt von o-Toluidin den Farbton stark nach Violett verschiebt.

Einzelne Farbstoffe. Fluoresceinfarbstoffe. Fluorescein oder Uranin ist das Natriumsalz des Resorcinphthaleins, entstanden durch Erhitzen von Resorcin mit Phthalsäureanhydrid; es bildet den Ausgangsstoff für viele Phthaleinfarbstoffe und ist ein gelbes Pulver, in Alkalien mit gelber Farbe löslich und prachtvoller grüner Fluorescenz. (Sichtbar bei einer Verdünnung 1 : 40 Mill.)

[1] Kuhn: Naturwiss. **20**, 622 (1932).

Eosine (H. Caro 1873) entstehen durch Bromieren des Fluoresceins in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Es können in die beiden Resorcinreste bis zu 4 Bromatomen eintreten. Die Eosinfarbstoffe führen ihren Namen von τὸ ἔως, die Morgenröte.

(A)

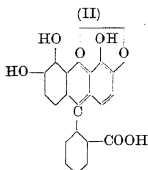
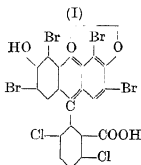
Die Konstitution des vierfach bromierten Fluoresceins [Eosin G (B)] zeigt das Formelbild[1] (A).

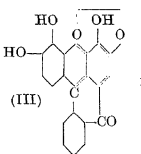
Eosin spritlöslich (B) ist das Kaliumsalz des Methylesters des Tetrabromfluoresceins, Eosin S (B) der Äthylester, Eosin BN[2] (B) Dibromdinitro-fluorescein in Form des Alkalisalzes.

Erythrosine[3] sind die Di- und Tetrajodderivate des Fluoresceins, während Phloxin (C) durch Bromieren von Dichlorfluorescein (erhalten aus Resorcin und Dichlorphthalsäure) entsteht (I).

Auch Phloxine aus Tetrachlor-phthalsäure sind bekannt.

Nimmt man im Phloxin an Stelle des Broms Jod, so erhält man die Rose bengale Farbstoffe.

(I) (II)

Gallein. Läßt man Pyrogallol auf Phthalsäure-anhydrid wirken, so erhält man ein Kondensationsprodukt, dem die Formel eines Dioxyfluoresceins zukommt (II).

Man stellt es durch Erhitzen von Gallussäure mit Phthalsäureanhydrid dar, wobei die Gallussäure Kohlensäure verliert und in Pyrogallol übergeht. Es ist ein Beizenfarbstoff, bildet grauviolette Lacke, die sich durch große Echtheit auszeichnen und findet in der Echtwollfärberei Anwendung.

Erhitzt man Gallein mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man das Coerulein (III). Dieses bildet noch ein Triacetylderivat, ebenso auch eine Bisulfitverbindung, welche für seine Anwendung wertvoll ist, und geht bei der Zinkstaubdestillation in Phenylanthracen über. Daraus folgt, daß es durch Wasserabspaltung aus dem Gallein entsteht, indem die Carboxylgruppe in einen Benzolring des Xanthonrestes eingreift.

Es bildet einen echten olivgrünen Chromlack und kommt als Bisulfitverbindung (Coerulein S) in den Handel.

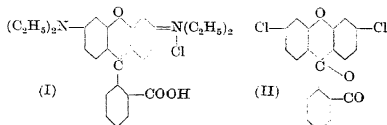
Rhodaminfarbstoffe.

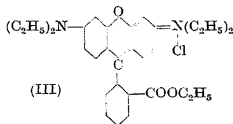
Rhodamin B (B) (I) kann aus Phthalsäure-anhydrid und Diäthyl-m-aminophenol oder auch durch Einwirkung von Diäthylamin auf Fluoresceinchlorid (II) dargestellt werden. Durch diese Synthese (Fluoresceinchlorid entsteht entweder aus Fluorescein und Phosphor-

[1] Mit der o-chinoiden Schreibweise soll keine Stellungnahme gegen die p-chinoide genommen werden. — [2] Zur Konstitution: Holmes, Melin, Petersen: Stain Technol. **7**, 121 (1932) — Chem. Zbl. **1933 I**, 2683. — [3] Diese haben Bedeutung als optische orthochromatische Sensibilisatoren.

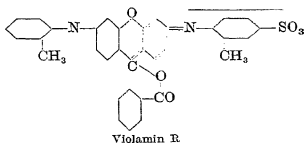
pentachlorid oder aus m-Chlorphenol und Phthalsäure-anhydrid) ist eine große Zahl von Rhodaminen zu erhalten, weil man an Stelle von Diäthylamin andere Amine verwenden kann. Trotz seiner Unechtheit findet der Farbstoff viel Verwendung.

$(C_2H_5)_2N$— O —$=N(C_2H_5)_2$ Cl — C — COOH (I)

Cl— O —Cl C O CO (II)

Verestert man die Carboxylgruppen, so erhält man stärker basische Produkte, so ist das Anisoline oder Rhodamin 3 B der Äthylester des Rhodamins B (III). Das Rhodamin 6 G (B) enthält 2 Äthylgruppen weniger, entstanden aus Monoäthyl-m-aminophenol; es ist ein wichtiger Baumwolldruckfarbstoff. Der Ersatz der alkylierten m-Aminophenole durch arylierte dieser Art führt zu den Violaminen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Gestalt der Sulfosäuren Verwendung finden müssen und daher Wollfarbstoffe sind wie auch die sulfurierten Rhodamine, deren Sulfurierung nur unter bestimmten Bedingungen gelingt [Echtsäureeosin G (M)].

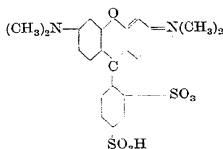
$(C_2H_5)_2N$— O —$=N(C_2H_5)_2$ Cl — C — $COOC_2H_5$ (III)

Violamin R (B) entsteht aus 3-Oxy-2′-methyl-diphenylamin und Phthalsäureanhydrid oder durch Einwirkung von o-Toluidin auf Fluoresceinchlorid und nebenstehende Sulfurierung. Violamine aus 1-2-Dimethyl-3-aminobenzol sollen schöne scharlachrote und lichtechte Töne liefern (Fierz[1]).

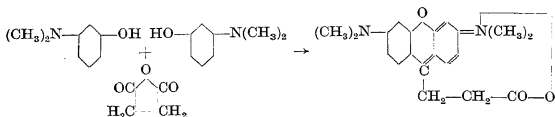
—N— O —=N— —SO_3 CH_3 CH_3 C O CO

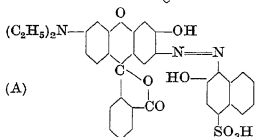
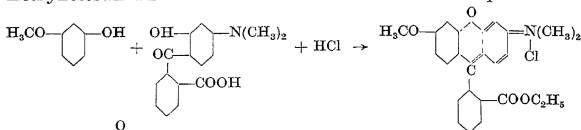
Violamin R

Unsymmetrische Rhodamine sind Rhodamin 3 G (B), Rhodin 2 G (Ciba) u. a. m., welche durch Kombination aus verschiedenen m-Aminophenolen mit Phthalsäure-anhydrid zu gewinnen sind.

Echtsäureblau R (M) ist ein p-Phenetidinsulfosäure-abkömmling des Fluoresceins und färbt Wolle in saurem Bade blau an.

Sulforhodamin B (M) ist entstanden aus Benzaldehyd-disulfosäure und Diäthyl-m-aminophenol, es ist, wie die nebenstehende Formel zeigt, kein Phthalein mehr.

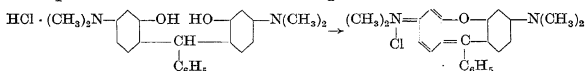
$(CH_3)_2N$— O —$=N(CH_3)_2$ C — SO_3 SO_3H

Rhodamin S (By) ist aus Dimethyl-m-aminophenol und Bernsteinsäureanhydrid entstanden:

[1] Fierz: Künstliche organische Farbstoffe, S. 277.

Läßt man Dimethylamino-oxy-benzoyl-benzoesäure auf Monomethylresorcin wirken und esterifiziert das Kondensationsprodukt:

(A)

(grünstichiges Blau auf Wolle, nachchromiert[1])

so erhält man das **Rhodin 12 GM** (Ciba), ein Rhodol.

Neu ist die Kombination zwischen alkylierten Amino-oxybenzoylbenzoesäuren mit Azofarbstoffen aus Resorcin und o-Oxydiazoverbindungen, z. B. (A).

Rosamine. Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethyl-m-aminophenol führt zu einer Verbindung

welche den Xanthonring enthält.

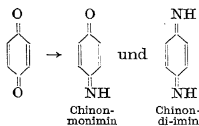
Die Salze des Rosamins zeigen gelbe Fluorescenz bei blauroter Farbe.

Die Farbstoffe besitzen keine Bedeutung, bis auf das Xylenrot B (S) oder Brillantkitonrot B (Ciba) aus Benzaldehyd-2-4-disulfosäure und Diäthyl-m-aminophenol.

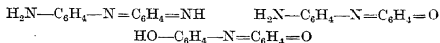
Chinoniminfarbstoffe.

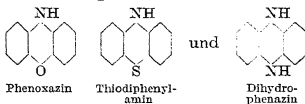
Begriffsbestimmung. Die Farbstoffe dieser Klasse leiten sich von Chinoniminen ab, d. h. von Verbindungen, welche beim Ersatz eines oder beider Sauerstoffatome in Chinonen durch die Iminogruppe entstehen, von Willstätter[2] entdeckt wurden und farblos sind. Durch Einfügen von amino- oder oxysubstituierten Resten entstehen farbige Verbindungen, welchen die Bezeichnungen Indamine bzw. Indophenole zugelegt

und

Chinon-monimin Chinon-di-imin

[1] DRP. 514973 (Gy) Frdl. **17**, 1023. Auf S. 960 dort dürfte die Konstitution nicht richtig angegeben sein. — [2] Willstätter, E. Mayer: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1494 (1904). — Willstätter, Pfannenstiel: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4605 (1904). — Kehrmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2398 (1923).

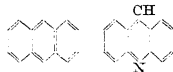
worden sind und die man als Abkömmlinge des Diphenylamins auffassen kann.

$$H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=NH \qquad H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=O$$
$$HO—C_6H_4—N=C_6H_4=O$$

Diese Verbindungen sind jedoch infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren keine brauchbaren Farbstoffe.

Von den Chinoniminen gelangt man zu wertvolleren Farbstoffen, wenn man die beiden Benzolkerne in o-o'-Stellung zum Stickstoffatom durch ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom verbindet. Man erhält so Farbstoffe, welche von den folgenden Muttersubstanzen als Oxazin-, Thiazin- und Azinfarbstoffe sich ableiten. Die Bedeutung der Indamine und Indophenole liegt daher in ihrer nahen Beziehung zu diesen Farbstoffen, wie auch zu den Schwefelfarbstoffen, für deren Herstellung sie Zwischenprodukte sind.

NH / O — Phenoxazin; NH / S — Thiodiphenylamin und NH / NH — Dihydrophenazin

Obwohl ein Teil der Schwefelfarbstoffe als Thiazinfarbstoffe aufgefaßt wird, so erfolgt die Besprechung der Schwefelfarbstoffe gesondert in einem zusammenfassenden Abschnitt.

Farbe und Konstitution. Alle Farbstoffe enthalten die Gruppe $>C=N—$(Carbimgruppe), welche ein schwächerer Chromophor als beispielsweise $C=O$ oder $C=C$ ist. Es darf deshalb nicht wundernehmen, daß die einfachsten Verbindungen, das Iminochinon und das Diiminochinon, farblos sind und erst durch die Substitution von Amino- oder Oxygruppen tragenden Arylresten zu Farbstoffen werden. Eine andere Konstitution als die parachinoide kann ihnen nicht zugewiesen werden. Tritt nun durch O, S oder N Ringbildung ein, so ist einmal durch die Ringbildung eine Verbindung entstanden, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit Anthracen und Acridin aufweist, andererseits ist nun die Auffassung der entstandenen Farbstoffe als „parachinoid" oder „orthochinoid" (unter Annahme vierwertigen basischen Sauerstoffs und Schwefels bzw. fünfwertigen Stickstoffs) möglich.

CH / N

Indamine, Indoaniline und Indophenole.

Über die Konstitution der Verbindungen

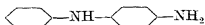
1. $H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=NH$ (Indamin) 2. $H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=O$ (Indoanilin, oft auch Indophenol genannt)

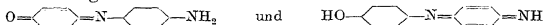
3. $HO—C_6H_4—N=C_6H_4=O$ (Indophenol)

ist folgendes zu sagen:

Das Indamin geht durch Reduktion in p-p'-Diamino-diphenylamin über, welches als Leukobase des Indamins aufgefaßt werden kann. Aus Aminen mit besetzter Parastellung entstehen keine Indamine, andere Substituenten üben keinen störenden Einfluß. Fehlt dagegen in Di-

phenylaminderivaten eine Aminogruppe in p-Stellung, so tritt keine Indaminbildung ein, so z. B. bei

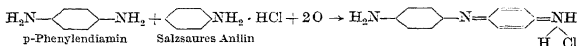
$$C_6H_5—NH—C_6H_4—NH_2$$

Für das Indoanilin, auch Indophenol genannt, sind zwei tautomere Formeln möglich:

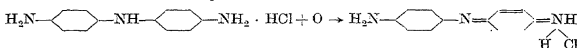
$$O=C_6H_4=N—C_6H_4—NH_2 \quad \text{und} \quad HO—C_6H_4—N=C_6H_4=NH$$

Durch Reduktion entstehen Oxyamino-diphenylaminderivate, welche schwach sauren Charakter zeigen. Im Gegensatz zu den Indaminen ist aus o-Phenylendiamin und Phenol die Bildung eines Indoanilins[1] der Konstitution (I) gelungen.

$$\text{(I)} \quad C_6H_4(NH_2)—N=C_6H_4=O$$

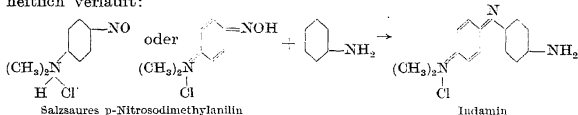
Zur näheren Erläuterung der Darstellungsweisen sei angeführt, daß die Indamine bei der Oxydation von Phenylendiaminen mit Monaminen in neutraler wässeriger Lösung mit Kaliumbichromat oder Braunstein entstehen:

$$H_2N—C_6H_4—NH_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 2\,O \rightarrow H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=NH\langle{}^H_{Cl}$$

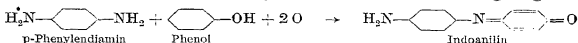
p-Phenylendiamin Salzsaures Anilin

Andererseits kann man von dem Diphenylaminderivat ausgehen und mit Kaliumbichromat oxydieren:

$$H_2N—C_6H_4—NH—C_6H_4—NH_2 \cdot HCl + O \rightarrow H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=NH\langle{}^H_{Cl}$$

Endlich kann man p-Nitroso-dimethylanilin mit Aminen ohne weitere Oxydation umsetzen, eine Reaktion, die allerdings nicht einheitlich verläuft:

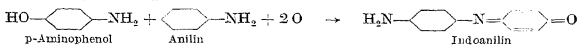
$$(CH_3)_2N(H)(Cl)—C_6H_4—NO \;\text{oder}\; (CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=NOH + C_6H_5—NH_2 \rightarrow (CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=N—C_6H_4—NH_2$$

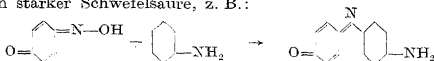
Salzsaures p-Nitrosodimethylanilin Indamin

Die Darstellung eines Indoanilins andererseits ist z. B. aus p-Phenylendiamin und Phenol durch Oxydation in alkalischer Lösung möglich:

$$H_2N—C_6H_4—NH_2 + C_6H_5—OH + 2\,O \rightarrow H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=O$$

p-Phenylendiamin Phenol Indoanilin

oder aus p-Aminophenol und Anilin:

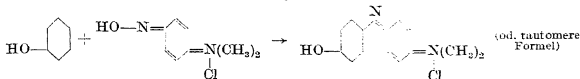
$$HO—C_6H_4—NH_2 + C_6H_5—NH_2 + 2\,O \rightarrow H_2N—C_6H_4—N=C_6H_4=O$$

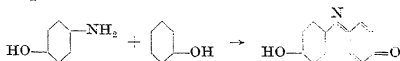
p-Aminophenol Anilin Indoanilin

ferner durch Einwirkung von p-Nitroso-phenolen auf Amine bei Gegenwart von starker Schwefelsäure, z. B.:

$$O=C_6H_4=N—OH + C_6H_5—NH_2 \rightarrow O=C_6H_4=N—C_6H_4—NH_2$$

[1] Ullmann, Fukui: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 624 (1908).

und endlich aus p-Nitroso-dimethylanilin, z. B.:

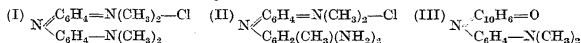
$$HO-C_6H_4 + HO-N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \rightarrow HO-C_6H_4-N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$$

(od. tautomere Formel)

Aus p-Amino-phenol und Phenol entsteht andererseits das Indophenol:

$$HO-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-OH \rightarrow HO-C_6H_4-N{=}C_6H_4{=}O$$

Die Indoaniline sind technisch die wichtigsten Produkte.

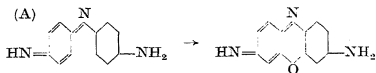
Die Verbindungen sind gegen verdünnte Säuren — weniger gegen konzentrierte — sehr empfindlich und werden von solchen in Amine und Chinone aufgespalten. Sie finden deshalb kaum mehr Anwendung als Farbstoffe. Die Farbtöne sind blau bis grün.

Einzelne Farbstoffe. Bindschedlers Grün (I) ist entstanden aus Dimethylanilin und Dimethyl-p-phenylendiamin oder p-Nitroso-dimethylanilin und Dimethylanilin,

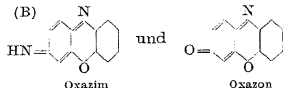
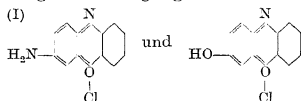
(I) $N\begin{cases} C_6H_4{=}N(CH_3)_2{-}Cl \\ C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \end{cases}$ (II) $N\begin{cases} C_6H_4{=}N(CH_3)_2{-}Cl \\ C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2 \end{cases}$ (III) $N\begin{cases} C_{10}H_6{=}O \\ C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \end{cases}$

das Toluylenblau (Witt) (II) aus p-Nitroso-dimethylanilin oder dem entsprechenden Amin und m-Toluylendiamin,

endlich das α-Naphtholblau (III) aus p-Nitroso-dimethylanilin und 1-Naphthol. Es gibt bei der Reduktion ein in Alkali lösliches Leukoprodukt, welches an der Luft wieder leicht durch Oxydation in den Farbstoff übergeht; auf diese Weise kann α-Naphtholblau als Küpenfarbstoff verwandt werden, indem man tanningebeizte Baumwolle mit einer alkalischen Lösung der Leukoverbindung tränkt und den Farbstoff „entwickelt". Die so erhaltenen indigoblauen Färbungen sind zwar licht- und seifenbeständig, aber gegen Säure sehr empfindlich, so daß ihre Anwendung mit der Verbilligung des Indigo hinfällig wurde. Das β-Naphthoderivat (Indophenolblau) soll, wie einige andere Indophenole, neuerdings als Acetatseidenfarbstoff Verwendung finden. Man färbt aus einer Seifenemulsion blaue Töne, die allerdings säureempfindlich sind.

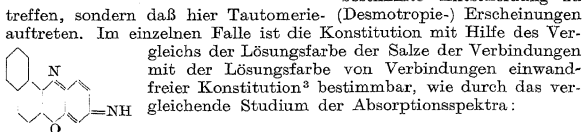
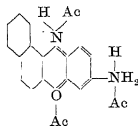
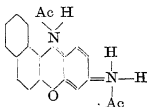
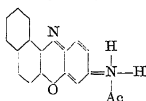
Oxazine.

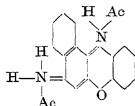
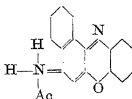
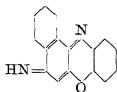
Die Oxazine können als Chinonimine aufgefaßt werden, bei welchen die beiden aromatischen Reste durch ein Sauerstoffatom verkettet sind (A). Danach würden sie in Rücksicht auf diese Ableitung als p-chinoide Gebilde erscheinen (B), für die man, einem Vorschlag Nietzkis folgend, die Namen Oxazime (bei Anwesenheit von Aminogruppen) und Oxazone (bei Anwesenheit von Oxygruppen) gewählt hat.

(A) $HN{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2 \rightarrow HN{=}C_6H_3{<}^{N}_{O}{>}C_6H_3{-}NH_2$

(B) $HN{=}C_6H_3{<}^{N}_{O}{>}C_6H_4$ und $O{=}C_6H_3{<}^{N}_{O}{>}C_6H_4$

Oxazim Oxazon

Erst Kehrmann[1] hat im Jahre 1899, veranlaßt durch die Ähnlichkeit mit den im Abschnitt „Azine" besprochenen Azoniumverbindungen und angeregt durch die Beobachtungen von Collie und Tickle[2] über die basische Natur des Dimethylpyrons, o-chinoide Formeln in Betracht gezogen, welche für die einfachsten Verbindungen folgendermaßen (I) zu schreiben sind.

(I) H_2N— … O—Cl und HO— … O—Cl

Der Beweis, daß o-chinoide Formen existenzfähig sind, ließ sich durch Synthese der einfachsten Verbindungen ohne basischen oder sauren Substituenten erbringen (II). Jedoch hat sich im Verlaufe weiterer Arbeiten gezeigt, daß es nicht statthaft ist, für alle Oxazine eine bestimmte Entscheidung zu treffen, sondern daß hier Tautomerie- (Desmotropie-) Erscheinungen auftreten. Im einzelnen Falle ist die Konstitution mit Hilfe des Vergleichs der Lösungsfarbe der Salze der Verbindungen mit der Lösungsfarbe von Verbindungen einwandfreier Konstitution[3] bestimmbar, wie durch das vergleichende Studium der Absorptionsspektra:

(II) … O—Ac und H_3C— … —CH_3 … O—Ac

Base (orangefarben)

Einsäuriges Salz (fuchsinrot) Zweisäuriges Salz (blaugrün) Dreisäuriges Salz (blauviolett)

Diese p-chinoide 3-Amino-naphto-phenazoxoniumbase gibt drei Reihen Salze, von denen das ein- und zweisäurige als p-chinoid, das dreisäurige als o-chinoid aufgefaßt werden kann, während die 6-Amino-naphthophenazoxoniumbase je ein ein- und zweisäuriges p-chinoides Salz liefert, aber kein o-chinoides dreisäuriges Salz:

Base (citronengelb) Einsäuriges Salz (orangegelb) Zweisäuriges Salz (purpurrot)

[1] Kehrmann: Vgl. die zusammenfassende Abhandlung: Liebigs Ann. **414**, 158 (1917). — [2] Collie, Tickle: J. chem. Soc. Lond. **75**, 710 (1899). — [3] Vgl. hierzu auch den Abschnitt „Azine".

Das 3-Amin ist entsprechend in stark saurer Lösung diazotierbar (Aminogruppe im Formelbild), während das 6-Amin gegen salpetrige Säure unempfindlich ist (auch in stark saurer Lösung als Iminobase vorhanden).

Das Studium der Absorptionsspektra geschieht in der Weise, daß man die Lage der Absorptionsbänder für die Verbindung zweifelhafter Konstitution bestimmt und sie mit der Lage von einwandfrei als o- oder p-chinoid konstituiert erkannter Verbindungen vergleicht. Die Formeln sind im nachfolgenden p- oder o-chinoid geschrieben, ohne damit Stellung zu der Konstitution[1] im einzelnen Falle nehmen zu wollen.

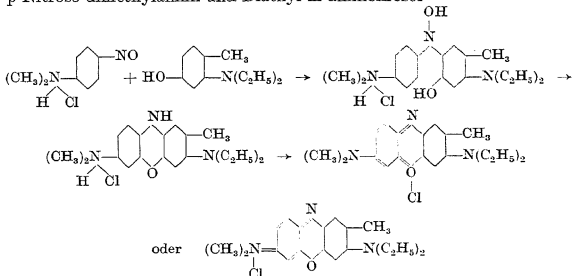
Farbe, Konstitution und Bedeutung. Durch den Ringschluß und den Eintritt des Sauerstoffatoms in den Ring findet keinerlei Farbänderung gegenüber den Indaminen und Indophenolen statt. Der Farbton bleibt blau bis violett. Oxazone sind von keiner färberischen Bedeutung, Oxazime kommen nur für die Baumwollfärberei auf Tanninbeize in Betracht, dagegen sind Oxazine, die neben Hydroxyl- und Aminogruppen noch Carboxylgruppen enthalten, als „Gallocyanine" in der Wollfärberei auf Beizen und im Baumwolldruck von großer Bedeutung, weil die Lebhaftigkeit der basischen Farbstoffe neben guter Echtheit erreicht wird.

Darstellung. Die Darstellung geschieht durch Kondensation passender Komponenten zu o-oxysubstituierten Indaminen und Indoanilinen, welche in Leukoderivate von Oxazinen übergeführt werden und dann zu Oxazinen oxydierbar sind. Somit sind die bei den p-Chinoniminfarbstoffen angeführten Methoden entsprechend verwendbar.

Einzelne Farbstoffe. Capriblau GON (By) entsteht aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und Diäthyl-m-aminokresol

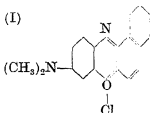
$(CH_3)_2N(H)(Cl)$—C₆H₄—NO + HO—C₆H₂(CH₃)—$N(C_2H_5)_2$ → $(CH_3)_2N(H)(Cl)$—C₆H₃—N(OH)—C₆H(HO)(CH₃)—$N(C_2H_5)_2$ →

$(CH_3)_2N(H)(Cl)$—[NH, O]—CH_3, $N(C_2H_5)_2$ → $(CH_3)_2N$—[N, O(Cl)]—CH_3, $N(C_2H_5)_2$

oder $(CH_3)_2N(Cl)$=[N, O]—CH_3, $N(C_2H_5)_2$

Der Farbstoff liefert ein lichtechtes Blau für Seide und Baumwolle, ist aber zu teuer.

[1] Vgl. auch Kehrmann: Theorie der chinoiden organischen Oniumsalze. Helvet. chim. Acta 4, 527 (1921), wo die Versuche, Komplexformeln für die Chinoniminfarbstoffe aufzustellen, zurückgewiesen werden.

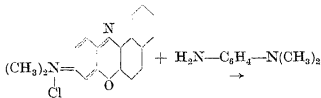
Naphtholblau R (B) ist ein aus p-Nitroso-dimethyl-anilin und 2-Naphthol entstandener Farbstoff (I), als erster Vertreter dieser Klasse von Meldola 1879 entdeckt. Daher wurden die Farbstoffe auch Meldolas Farbstoffe genannt.

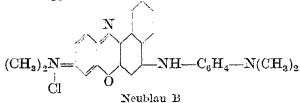
(I) N $(CH_3)_2N$— O Cl

Naphtholblau ist auch als Neublau (By), Baumwollblau R (B) (By) und Echtblau R (A) (und andere Namen) im Handel. Muscarin (DH) ist ein Oxyderivat des Naphtholblaus, aus 2-7-Dioxynaphthalin statt 2-Naphthol und etwas blaustichiger.

Nilblau A (B) ist ein Amino-Naphtholblau, entstanden durch Einwirkung von p-Nitroso-diäthyl-m-aminophenol auf 1-Naphthylamin.

Cyanamine sind von O. N. Witt entdeckte Farbstoffe, welche entstehen, wenn in Oxazime mit freier p-Stellung zum Stickstoffatom des Kernes der Rest eines primären oder sekundären Amins eintritt.

N $(CH_3)_2N=$ Cl O + $H_2N—C_6H_4—N(CH_3)_2$ →

N $(CH_3)_2N=$ Cl O —$NH—C_6H_4—N(CH_3)_2$

Neublau B

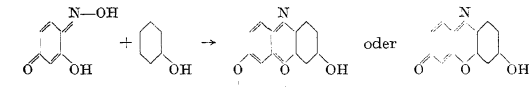
So entsteht Neublau B (C), Baumwollblau B (B) oder Echtbaumwollblau (B) aus dem Naphtholblau.

Zu den Farbstoffen, welche in den Benzolresten noch Sauerstoff enthalten, gehört in erster Linie das technisch wichtige

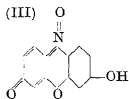
Nitrosoblau MR (M), welches gewöhnlich auf der Faser durch Aufdruck von p-Nitroso-dimethylanilin, Resorcin und Tannin erzeugt wird. Der Farbstoff muß hiernach die Konstitution (II) besitzen.

(II) N $(CH_3)_2N$— O =O

Technisch unwichtige Farbstoffe (Resorufin und Resazurin) sind von Weselsky erhalten worden durch Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrigsäure-haltiger Salpetersäure.

Das Resorufin entsteht ferner aus Nitrosophenol und Resorcin, wie aus Nitrosoresorcin und Phenol, so daß ihm die Konstitution:

N—OH O OH + OH → N O O OH oder N O O OH

zugesprochen werden darf. Die Lösung in Alkalien zeichnet sich durch rosarote Färbung mit zinnoberroter Fluorescenz aus. Ein Tetrabromresorufin, welches durch Behandlung des Resorufins mit Brom entsteht, gibt blaue rotfluorescierende Färbungen auf Seide und hat als Resorcinblau, fluorescierendes Blau oder Irisblau (B) Verwendung gefunden. Das Resazurin (von Weselsky Diazoresorcin genannt) entsteht neben Resorufin durch

(III) O N —OH O O

Einwirkung von Salpetersäure auf eine ätherische Resorcinlösung und besitzt ein Sauerstoffatom mehr als Resorufin. Seine Konstitution ist nach K. H. Meyer[1] die durch Formel (III) gekennzeichnete.

Die Gallocyanine dagegen sind technisch von großer Wichtigkeit. Sie unterscheiden sich von den bisher besprochenen Farbstoffen dadurch, daß sie neben Amino- und Hydroxylgruppen noch Carboxylgruppen besitzen und infolge ihrer Konstitution beständige violette Lacke geben, welche Verwendung zum Färben chromierter Wolle und stärkere Anwendung in der Baumwolldruckerei finden, wo sie meist als Leukoverbindungen aufgedruckt werden.

Der erste Farbstoff war das Gallocyanin, von Köchlin erfunden, von der Konstitution (A), entstanden aus p-Nitroso-dimethyl-anilin und Gallussäure.

(A) N, COOH, $(CH_3)_2N$—, O, O, OH

(B) N, $CONH_2$, O, O, OH

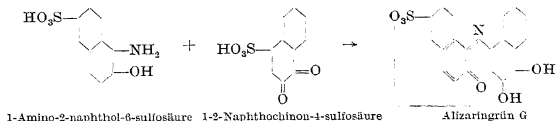
Gallaminblau (By) ist ein Gallocyanin aus Gallamid (B). Leukogallaminblau, dessen Vorteil in der leichteren Löslichkeit besteht, heißt Modernviolett. Prune (S) ist der Methylester des Gallocyanins. Läßt man auf Gallocyanine Anilin einwirken, so können zweierlei Reaktionen auftreten. Entweder erhält man unter Austausch der Carboxylgruppe ein Anilinderivat, in welches man weiter eine Sulfogruppe einführen kann, z. B. (C), oder es tritt der Anilinrest an anderer Stelle ins Molekül, wenn die Carboxylgruppe nicht leicht abspaltbar oder durch Veresterung (Prune) oder Aminierung (Gallaminblau) geschützt ist. Solche Farbstoffe sind Delphinblau B, Chromazurin u. a. An Stelle von Anilin können andere Amine, ja auch der Ammoniakrest selbst [Aminogallaminblau (DH)] treten.

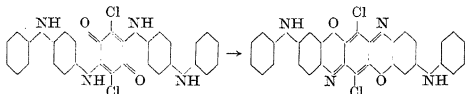
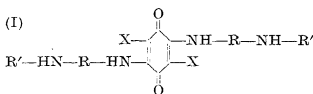
(C) N, $NH—C_6H_4—SO_3H$, $(CH_3)_2N$—, O, O, OH

Reduktion durch schweflige Säure führt zu Leukoderivaten, in die noch Sulfogruppen eingetreten sind [Chromocyanine, Indalizarine (DH)]. Auch synthetisch lassen sich Sulfosäuren gewinnen [Gallocyanin MS (DH)]. Die Einwirkung von Phenolen verläuft sinngemäß, je nachdem die Carboxylgruppe leicht abspaltbar ist oder nicht [Phenocyanine (DH)].

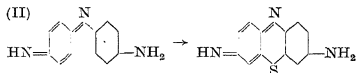
Ganz abweichend von den aufgeführten Synthesen ist die Darstellung von Alizaringrün-Farbstoffen, von denen die Marke G wie folgt entsteht:

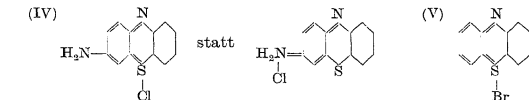
HO_3S—, —NH_2, —OH + HO_3S—, =O, O → O_3S—, N, —OH, O, OH

1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure 1-2-Naphthochinon-4-sulfosäure Alizaringrün G

[1] K. H. Meyer, Gottlieb Billroth: Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1476 (1919). — K. H. Meyer, Elbers: Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 337 (1921); vgl. hierzu Kehrmann, Decker: Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2427, 2435 (1921) und K. H. Meyer, Gottlieb-Billroth: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 823 (1922).

Benzochinonderivate der Konstitution (I), wo X = Wasserstoff oder Halogen, R und R′ Arylreste sind, welche auch zum Carbazolderivat verbunden sein können, geben Oxazine[1], welche sulfuriert werden können, z. B.

Die Farbstoffe dienen für alle Fasern, auch für die Pigmentindustrie.

Thiazine.

Die Thiazine können — den Oxazinen entsprechend — als Chinonimine aufgefaßt werden, bei welchen die beiden aromatischen Reste durch ein Schwefelatom verkettet sind (II).

Wiederum nennt man Thiazime die Verbindungen mit Aminogruppen, Thiazone solche mit Oxygruppen. Wenn auch die Thiazine sich vom Thiodiphenylamin (III) ableiten, welches man durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin erhalten kann, so erfolgt ihre Darstellung aus p-Chinonimen bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefelwasserstoff- oder thiosulfathaltigen Lösungen. Für ihre Konstitution sind ähnliche Vorstellungen maßgebend wie bei den Oxazinen. Auch hier konnte Kehrmann[2] feststellen, daß sie starke Basen, aber diazotierbar sind und zog deshalb die o-chinoide Formel mit vierwertigem basischem Schwefel (Azthioniumverbindungen) in Betracht, z. B. (IV).

(IV) statt (V)

Es gelang ihm, das einfachste Thiazin als Phenazthioniumsalz (V) darzustellen, und es wurde, wie bei den Oxazinen, daraufhin die Konstitution aller Thiazine als o-chinoid angesehen. Eine genauere Untersuchung der Farbe der mehrsäurigen Salze[3] wie auch ihrer Absorptions-

---

[1] DRP. 517194 (I.G.) Frdl. **17**, 942. E. P. 367389 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 3311. DRP. 543634 (I.G.) = F. P. 703851 Chem. Zbl. **1932 I**, 748. — [2] Vgl. die zusammenfassende Darstellung: Liebigs Ann. **414**, 149 (1917). — [3] Ähnlich wie bei den Oxazinen, hierzu auch Pummerer, Gassner: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2310 (1913). — Pummerer, Eckert, Gassner: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1494 (1914).

spektra hat erwiesen, daß hier Tautomerie-Gleichgewichte zwischen o- und p-chinoiden Verbindungen vorliegen.

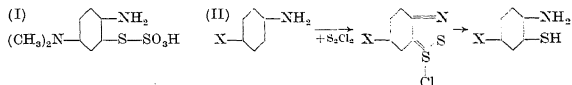
Für die Thiazone bevorzugt Kehrmann auf Grund solcher Überlegungen wieder mehr p-chinoide Anordnung:

N, O=, S statt N, O—, S

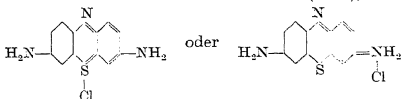
Die Thiazine haben sich nur in wenigen Fällen Eingang in die Färberei verschaffen können. Die Farbtöne sind blau bis grün, die Farbstoffe selbst dienen als basische Farbstoffe auf Tanninbeize für Baumwolle; sie sind säureecht. Das Methylenblau ist der wichtigste und einer der echtesten basischen Farbstoffe.

Für einen Teil der Schwefelfarbstoffe darf mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß Thiazinstruktur vorliegt, aber es erscheint zweckmäßig, alle Schwefelfarbstoffe in einem besonderen Abschnitt zusammenzufassen. Die älteren Darstellungsmethoden laufen im wesentlichen darauf hinaus, Thioschwefelsäure an durch Oxydation gebildete Chinonimine anzulagern und aus solchen Bruchstücken (I) die

(I) $—NH_2$, $(CH_3)_2N—$, $—S—SO_3H$

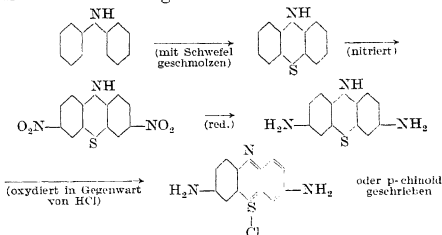
(II) $—NH_2$, X— $\xrightarrow{+S_2Cl_2}$ X—, $=N$, S, S, Cl → X—, $—NH_2$, —SH

Thiazine zu erhalten. Neuerdings gestattet die Herzsche Reaktion (II) (Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine) auch die bequeme Darstellung von o-Aminothiophenolen.

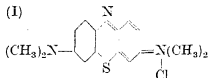
Einzelne Farbstoffe. Lauthsches Violett (1876),

N, $H_2N—$, $—NH_2$, S, Cl oder N, $H_2N—$, $=NH_2$, S, Cl

entsteht bei der Oxydation einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Eisenchlorid. Ebenso wurde es aus Diphenylamin (Bernthsen) in folgender Reaktion gewonnen, wodurch die Konstitution festgestellt ist:

NH $\xrightarrow{\text{(mit Schwefel geschmolzen)}}$ NH, S $\xrightarrow{\text{(nitriert)}}$

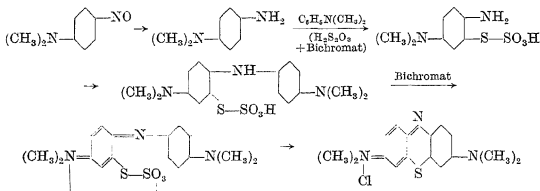
NH, $O_2N—$, $—NO_2$, S $\xrightarrow{\text{(red.)}}$ NH, $H_2N—$, $—NH_2$, S

$\xrightarrow{\text{(oxydiert in Gegenwart von HCl)}}$ N, $H_2N—$, $—NH_2$, S, Cl oder p-chinoid geschrieben

Eine Bedeutung für die Färberei hat das Lauthsche Violett selbst nicht erlangt, dagegen ein Abkömmling, das Methylenblau (I). Es ist zuerst von Caro 1877 durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gewonnen worden. Seine Leukoverbindung kann auch durch Methylierung der des Lauthschen Violetts erhalten werden.

(I) $(CH_3)_2N$—[Ring, N, S]=$N(CH_3)_2$ | Cl

Diese Darstellungsweise wurde verlassen zugunsten des Thiosulfatverfahrens, wobei man von p-Nitroso-dimethylanilin ausgeht, dieses in salzsaurer Lösung zu Dimethyl-p-phenylendiamin reduziert, weiter in neutraler zinkchloridhaltiger Lösung mit Thiosulfat und Bichromat zu Dimethyl-p-phenylendiamin-thiosulfosäure umsetzt, diese durch Zusatz von Bichromat und Dimethylanilin zu der schwer löslichen grünen Indamin-thiosulfosäure vereinigt und das Zwischenprodukt endlich mit Zinkchloridlösung erwärmt, wobei unter Abspaltung von schwefliger Säure Methylenblau entsteht:

$(CH_3)_2N$—C_6H_4—NO → $(CH_3)_2N$—C_6H_4—NH_2 $\xrightarrow[(H_2S_2O_3 + \text{Bichromat})]{C_6H_5N(CH_3)_2}$ $(CH_3)_2N$—C_6H_3(NH_2)—S—SO_3H

→ $(CH_3)_2N$—C_6H_3(S—SO_3H)—NH—C_6H_4—$N(CH_3)_2$ $\xrightarrow{\text{Bichromat}}$

$(CH_3)_2N$=C_6H_3(S—SO_3)=N—C_6H_4—$N(CH_3)_2$ → $(CH_3)_2N$(Cl)=[Ring, N, S]—$N(CH_3)_2$

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man die Hälfte des teueren Dimethyl-p-phenylendiamins durch billiges Dimethylanilin ersetzen kann und ein reineres Produkt in besserer Ausbeute erhält.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung nach Caro entsteht das Methylenrot (II), welches auch aus 2-Mercapto-1-amino-4-dimethylaminobenzol mit Thionylchlorid[1] zu erhalten ist.

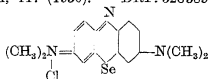
(II) $(CH_3)_2N$—[Ring, =N, S, S—Cl]

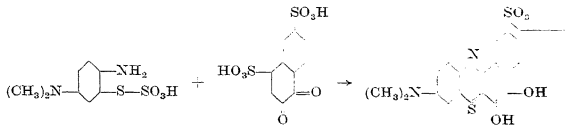
Das Methylenblau[2] kommt meist als Chlorzinkdoppelsalz in den Handel und besitzt als basischer, grünstichig-blauer, lichtechter Baumwollfarbstoff große Bedeutung. Auf Wolle ist es lichtunecht.

Methylengrün (M) (B) (By) entsteht aus dem Methylenblau durch Nitrieren und ist ein Mononitro-methylenblau.

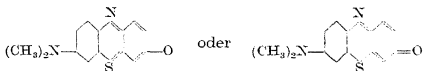
Brillantalizarinblaus (By) entstehen durch Einwirkung von z. B. 1-2-Naphthochinon-4-6-disulfosäure auf p-Nitroso-dimethylanilin, indem

[1] v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 117 (1930). — DRP. 526389 Chem. Zbl. **1931 II**, 633.

[2] Auch das Selenmethylenblau ist bekannt: $(CH_3)_2N$(Cl)=[Ring, N, Se]—$N(CH_3)_2$

man den Methylenblauvorgang sinngemäß durchführt:

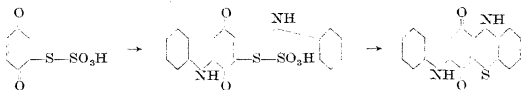
$$(CH_3)_2N-C_6H_3(NH_2)-S-SO_3H + HO_3S-C_6H(SO_3H)(=O)(O) \rightarrow (CH_3)_2N-\ldots(N)(S)\ldots(SO_2)(OH)(OH)$$

Diese Farbstoffe finden als sehr echte Wollfarbstoffe auf Chrombeize Verwendung.

Methylenviolett entsteht aus Methylenblau durch Kochen mit Lauge:

$$(CH_3)_2N-\ldots(N)(S)\ldots-O \quad \text{oder} \quad (CH_3)_2N-\ldots(N)(S)\ldots=O$$

Endlich wäre das Gallothionin (I) zu nennen, das durch Einwirkung von Dimethyl-p-phenylendiamin-thiosulfosäure auf Gallussäure entsteht und als Wollfarbstoff auf Chrombeize dient.

(I) $(CH_3)_2N-\ldots(N)(S)\ldots(COOH)-OH$, O (II) O, NH, NH, O

Die Produkte, welche man durch Einwirkung von Aminen auf Chinone erhält z. B. im einfachsten Fall (II), geben bei der Behandlung mit Schwefel wertvolle Küpenfarbstoffe für Wolle, die wohl Thiazoncharakter besitzen [Helindongelb CG und Helindonbraun CM (M)]. Es ist gelungen, solche durch Schwefelung aus Diarylamino-dichlorchinonen erhaltene Produkte zu synthetisieren[1]:

$$O{=}C_6H_3{=}O\,(-S-SO_3H) \rightarrow \ldots(NH)\ldots(O)(O)-S-SO_3H\ldots \rightarrow \ldots(NH)(O)(O)(NH)(S)\ldots$$

Azine.

Als dritte Möglichkeit, von den Chinoniminen durch Ringschluß neue Farbstoffklassen zu erhalten, bleibt die Bildung von Azinen[2], Abkömmlingen des Phenazins oder richtiger Diphenazins übrig (III).

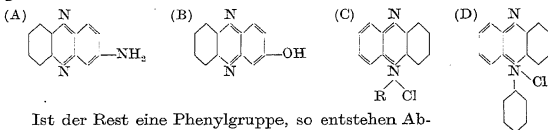
Als Muttersubstanz dieser Klasse kann das Pyrazin (IV) aufgefaßt werden, von dem sich Chinoxalin (V) und das obenerwähnte Phenazin

[1] v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A. 125 (1930). — Vgl. auch im DRP. 445270 (I.G.) Frdl. **15**, 611 blaue Farbstoffe dieser Art. — [2] Zur Geschichte der Azine vgl. Nölting: Nachruf auf Witt: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1806 (1916).

ableiten. Diese einfachen Azine sind schwach basische, gelbe Verbindungen, deren Salze schon durch Wasser leicht zersetzt werden und welche erst durch Eintritt von Auxochromen Farbstoffeigenschaft annehmen. Die Bedeutung der Azinfarbstoffe[1] liegt auf dem Gebiete der Azoniumverbindungen.

(III) N N (IV) N HC CH HC CH N (V) N CH CH N

Während nämlich der Ersatz eines oder mehrerer Kernwasserstoffe in dem Phenazin durch die Amino- oder die Hydroxylgruppe zu den sog. Eurhodinen (A) (Aminoazine), und den Eurhodolen (B) (Oxyazine) führt, ist auch Substitution am Stickstoff möglich. Solche Azine, welche sich von dem Phenazoniumchlorid (C) ableiten, werden Azoniumverbindungen genannt.

(A) N —NH_2 N (B) N —OH N (C) N N R Cl (D) N N Cl

Ist der Rest eine Phenylgruppe, so entstehen Abkömmlinge des Phenylphenazoniumchlorids (D), dessen Monoamino-derivate Aposafranine heißen, die Diamino-derivate Safranine, die Mono-oxyderivate Safranone (Aposafranone) und die Amino-oxyderivate Safraninone. Polyamino-phenylphenazoniumchloride heißen Induline und Nigrosine.

Vom Naphthophenazin leiten sich entsprechende Naphtho-phenazoniumchloride ab, z. B. (E), deren Amino- bzw. Oxyderivate (im Benzolkern substituiert) als Isorosinduline bzw. Isorosindone bezeichnet werden, während die im Naphthalinkern substituierten Rosinduline und Rosindone heißen.

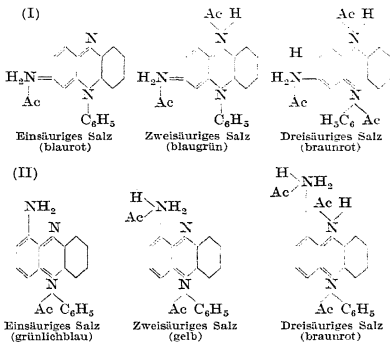
(E) N N Cl

(Stellung der Doppelbindungen am Benzol- oder Naphthalinkern)

Es sind basische Farbstoffe, durch Sulfurieren oder durch Verwendung von Sulfogruppen enthaltenden Komponenten können auch saure Farbstoffe gewonnen werden.

Für die Konstitution der Azinfarbstoffe gelten die gleichen Grundsätze[2], wie sie bei den Oxazin- und Thiazinfarbstoffen erörtert wurden. Ja, die Chemie der Azinfarbstoffe, zu welchen der älteste technisch hergestellte Teerfarbstoff — das Mauvein — gehört, ist der Ausgangspunkt für die ganze Streitfrage „o-chinoid oder p-chinoid" gewesen. Schon im Jahre 1890 haben O. Fischer und Hepp[3] die Frage, ob solche Verbindungen in tautomeren Formen existieren, aufgeworfen und diese Anschauung in einer Reihe von Untersuchungen abgelehnt, während Kehrmann die o-chinoide Anordnung, zum Teil

[1] Die Schreibweise der Formel als „o- oder p-chinoid" soll wiederum der Erörterung der Konstitution nicht vorgreifen. — [2] Vgl. die schon erwähnte zusammenfassende Abhandlung „Über die Natur der ringförmigen Chinonimidfarbstoffe" von Kehrmann: Liebigs Ann. **414**, 131 (1917). — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2787 (1890).

unterstützt von Nietzki, vertrat. Auch hier hat erst wieder das eingehende Studium der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu einer Entscheidung geführt. Es zeigt sich, daß die Konstitution von der Stellung der Aminogruppe stark abhängig ist, wie nebenstehende Beispiele zeigen:

Man sieht, wie in dem Falle (II) die Möglichkeit p-chinoider Konstitution nicht vorhanden ist, und wie die Farbtöne der Salze sich von dem Fall (I) unterscheiden bis auf das dreisäurige Salz, welches in beiden Fällen gleicher Konstitution sein muß. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die ein- und zweisäurigen Salze des Falles (I) p-chinoid konstituiert sind, während die ein- und zweisäurigen Salze im Falle (II) o-chinoide Konstitution haben. Auch die Lage der Absorptionsstreifen stimmt mit dieser Auffassung überein.

(I)

Einsäuriges Salz (blaurot)	Zweisäuriges Salz (blaugrün)	Dreisäuriges Salz (braunrot)

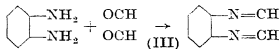
(II)

Einsäuriges Salz (grünlichblau)	Zweisäuriges Salz (gelb)	Dreisäuriges Salz (braunrot)

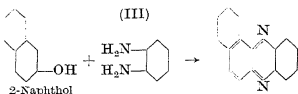
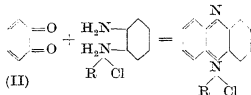
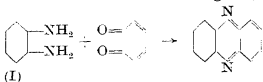
Die früheren Untersuchungen stützten sich im wesentlichen darauf, ob die Farbstoffe diazotierbar sind oder nicht, ob also die Amino- oder die nicht diazotierbare Iminogruppe vorhanden sei. Nimmt man aber im Sinne der gegenwärtigen Auffassung über Tautomerie an, daß hier Gleichgewichtszustände herrschen, und daß beim Angriff der salpetrigen Säure in stark saurer Lösung Bildung dreisäuriger Salze eintritt, so ist das Eintreten oder Unterbleiben solcher Umsetzungen von keiner großen Bedeutung für die Konstitution der Farbsalze selbst. Daraus ist die Erkenntnis erwachsen, daß die in p-Stellung zum Stickstoff aminierten Azoniumfarbstoffe Verbindungen sind, welche je nach den äußeren Einflüssen die eine oder andere Gleichgewichtslage bevorzugen, und daß auch ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen herrschen kann. Auch besteht kein Grund mehr, die ausschließliche o-chinoide Formulierung der Farbbasen selbst aufrechtzuerhalten, zumal weitgehende Ähnlichkeit zwischen diesen und den p-chinoiden Rosanilinbasen und Indaminen festgestellt worden ist. Die Schreibweise soll daher im folgenden durchaus keine Bevorzugung der einen oder anderen Form bedeuten.

Darstellung der Azine. Man erhält Azine durch:

1. Die Einwirkung von o-Diaminen auf o-Diketone; z. B. Chinoxalin aus Glyoxal und o-Phenylendiamin (III) oder Phenazin aus o-Phenylendiamin und o-Benzochinon (I).

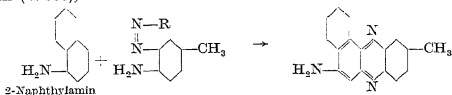
$$C_6H_4(NH_2)_2 + OCH{-}CHO \xrightarrow{(III)} C_6H_4(N{=}CH)_2$$

Sind die Diamine am Stickstoff substituiert, so erhält man statt Azinen Azoniumverbindungen (II).

(I) (II)

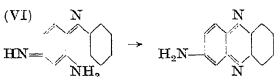
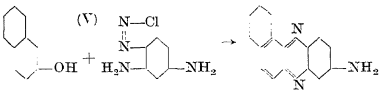
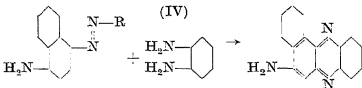
(III)

2-Naphthol

2. Gemeinsame Oxydation von o-Diaminen mit Phenolen bei besetzter p-Stellung (weil sonst Indophenolbildung eintritt, z. B. bei 1-Naphthol) (III).

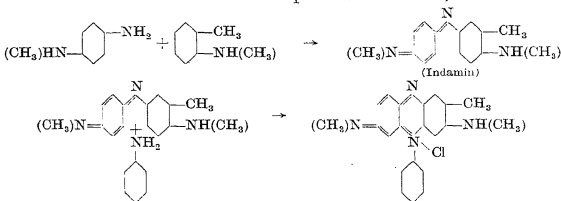
3. Gemeinsame Oxydation von o-Aminoazo-verbindungen mit Monaminen (Witt), z. B.:

2-Naphthylamin

oder aus p-Aminoazoverbindungen mit z. B. o-Phenylendiamin (IV), ferner aus Diaminoazoverbindungen (V).

(IV)

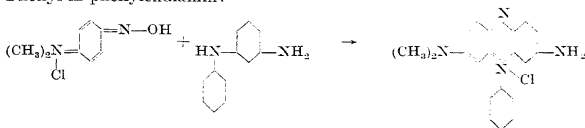
(V)

4. Aus Indaminen, welche eine o-ständige Aminogruppe enthalten, so daß diese den Ringstickstoff liefert, z. B. (VI).

(VI)

5. Von großer technischer Bedeutung ist die gemeinsame Oxydation eines p-Diamins (mit einer unsubstituierten Aminogruppe) mit einem Monamin mit freier p-Stellung und einem beliebigen primären Monamin, z. B.:

(Indamin)

Die Reaktion läuft über die Indamine, deshalb können auch solche dargestellt und mit einem primären Amin der Oxydation unterworfen werden.

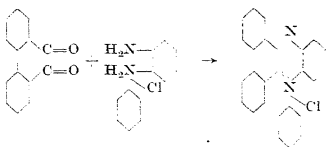
6. Oxydation von p-Nitrosoverbindungen und m-Diaminen, z. B. Phenyl-m-phenylendiamin:

$(CH_3)_2N=$ …$=N—OH$ + HN— …$—NH_2$ → $(CH_3)_2N—$ … $—NH_2$ (N, Cl)

Es bedarf keiner weiteren Erörterung, daß die Azine und Azoniumverbindungen[1], die nur schwach farbig sind, durch den Eintritt von Aminogruppen Farbvertiefung erleiden. Aber erst die Überführung eines der Azinstickstoffatome durch Arylierung in Azoniumstruktur führt — abgesehen von ganz wenig Fällen — zu technisch wertvollen Farbstoffen, welche die Töne von rot bis blauschwarz zeigen. Obwohl sie reine und klare Färbungen geben, haftet ihnen der Mangel der Lichtechtheit an, so daß ihre Verwendung nachgelassen hat. Es sind der Hauptsache nach basische Farbstoffe für Baumwolle und Papierfärberei.

Einzelne Farbstoffe. Vorweg sei erwähnt das Flavindulin (B), welches aus Phenanthrenchinon und Phenyl-o-phenylendiamin entsteht:

C=O, C=O + $H_2N—$, $H_2N—$ (Cl) → (N, N, Cl)

Es färbt tannierte Baumwolle gelbbraun an.

Eurhodine. Die Eurhodine sind von Witt entdeckt, welcher jedoch nur die Monaminophenazine so bezeichnete. Heute werden alle Mono- und Diamino-phenazine darunter zusammengefaßt.

Als Bildungsweisen kommen in Betracht: die Einwirkung von o-Chinonen auf Triamine mit 2 Aminogruppen in benachbarter Stellung, ferner ihre Darstellung aus o-Aminoazo-verbindungen und Monaminen, dann die Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf m-Diamine und endlich von Aminochinonen auf o-Diamine.

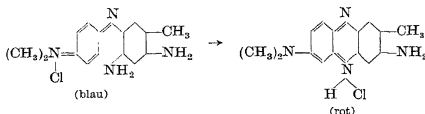
Von den Monamino-phenazinen hat keines eine technische Bedeutung erlangen können. Bei den Diamino-phenazinen kann man je nach der Verteilung der Aminogruppen in den Benzolkernen unsymmetrische und symmetrische unterscheiden. Der Grund, weshalb die Monaminophenazine keine Verwendung gefunden haben, liegt in ihrer schwachen Basizität und ihrer geringen Färbekraft. Die Basen sind gelb, die Salze rot.

Von den Diaminoderivaten ist das Toluylenrot [Neutralrot (C)] erwähnenswert. Aus Dimethyl-p-phenylendiamin bzw. p-Nitrosodimethyl-

---

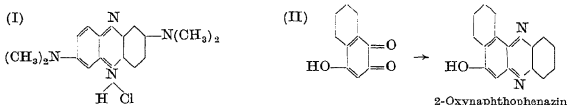
[1] Analyse von Azinfarbstoffen: Bass: Helvet. chim. Acta **16**, 403 (1933).

anilin und m-Toluylendiamin entsteht das Indamin Toluylenblau, welches beim Erhitzen mit Wasser in das Azin übergeht.

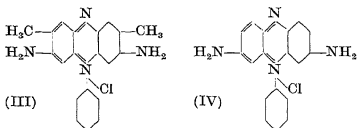
(blau) → (rot)

Einer allgemeinen Verwendung steht der durch Alkali bewirkte Farbumschlag von Rot nach Gelb im Wege.

Beim Kochen von p-Nitrosodimethylanilin mit Wasser oder Alkohol, also auch als nicht erwünschtes Nebenprodukt bei der Darstellung von Gallocyanin und Gallaminblau entsteht Methylengrau ND (M) (I), für Baumwollfärberei und Druck auf Brechweinstein bzw. Chromacetat.

(I) (II)

2-Oxynaphthophenazin

Eurhodole. Sie entstehen aus Azinsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali, ferner beim Erhitzen der Eurhodine mit konzentrierter Salzsäure, endlich z. B. durch Kondensation von Oxynaphthochinon und o-Phenylendiamin (II).

Die Eurhodole besitzen schwach basischen und sauren Charakter, eine Bedeutung kommt ihnen nicht zu.

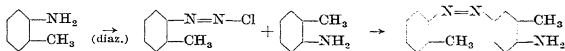
Safranine. Von bei weitem größerer Wichtigkeit als die bereits besprochenen Gruppen ist diejenige der Safranine. Es sind basische, rote bis violette Farbstoffe, deren Verwendung in neuerer Zeit nachgelassen hat. Zum Unterschied von den anderen Gruppen handelt es sich hier um Abkömmlinge des Phenylphenazoniums, dessen stark basischer, ammoniumartiger Charakter hervorzuheben ist. Von den Farbstoffen enthält das vielgebrauchte Safranin T hauptsächlich Tolusafranin von der Konstitution (III), während das einfachste Phenosafranin (IV) als Desensibilisator in der Photographie Verwendung findet.

(III) (IV)

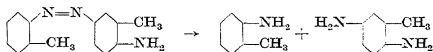
Die einsäurigen Salze sind rot, durch Eintritt von Methoxy- und Äthoxygruppen in den Farbstoff wird der Farbton nach Gelb hin, durch Alkyl- und Phenylgruppen nach Blau hin verschoben. Reduktion führt die Safranine in die Leukoverbindungen über, welche durch den Luftsauerstoff in die Safranine zurückverwandelt werden.

Zur Darstellung des Safranins sei erwähnt, daß man das zur gemein-

samen Oxydation notwendige Gemisch von p-Diamin und Monamin folgendermaßen erhält:

Man stellt durch Diazotieren von o-Toluidin Aminoazo-o-toluol dar:

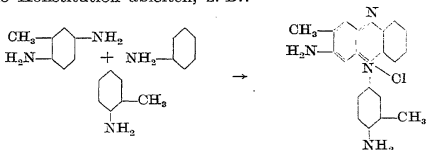
NH_2, CH_3 $\xrightarrow{\text{(diaz.)}}$ $N{=}N{-}Cl$, CH_3 + CH_3, NH_2 → $N{=}N$, CH_3, CH_3, NH_2

Nun wird mit Eisen und Salzsäure reduziert und 1 Mol p-Toluylendiamin und 1 Mol o-Toluidin erhalten:

$N{=}N$, CH_3, CH_3, NH_2 → NH_2, CH_3 + H_2N, CH_3, NH_2

Man fügt 1 Mol Anilin hinzu, neutralisiert mit Kreide, versetzt mit Natriumbichromat, wobei zwischenzeitlich das Indamin (I) entsteht und kocht längere Zeit. Dabei gehen die Indamine in Safranine über, was sich an dem Farbumschlag von Blau oder Grün nach Rot verfolgen läßt.

(I) N, H_3C, CH_3, $HN{=}$, NH_2

Statt des Anilins kann jedes andere primäre Monamin Verwendung finden. Die p-Stellung eines der mitwirkenden Monamine muß unbesetzt sein. Als Basengemisch kann auch das sog. Echappé der Fuchsindarstellung (o-Toluidin und Anilin) Verwendung finden. Durch die Anwesenheit der Basen Anilin und o-Toluidin ist die Bildung von 3 Homologen möglich, einem dreifach, zweifach und einmal methylierten Phenosafranin, welche Verbindungen auch im technischen Safranin enthalten sind.

Aus der Synthese ließe sich nun mit demselben Recht eine unsymmetrische Konstitution ableiten, z. B.:

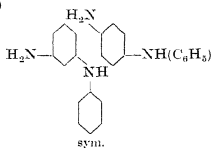
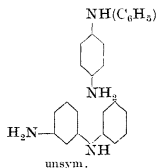
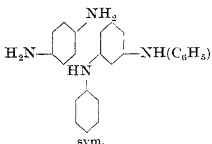
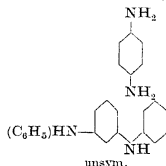
CH_3, NH_2, H_2N + NH_2 (Phenyl), CH_3, NH_2 → N, CH_3, H_2N, N, Cl, CH_3, NH_2

Die Gründe, welche man für eine symmetrische Konstitution beibringen kann, fußen einmal auf der von Nietzki[1] durchgeführten Synthese eines phenylierten Safranins (Mauvein) aus p-Amino-diphenylamin und m-Amino-diphenylamin [(I), s. S. 116] einerseits und Phenyl-m-phenylendiamin mit p-Phenylendiamin [(II), s. S. 116] andererseits, die nur bei Annahme einer symmetrischen Formel identisch sein können und sich als solche erwiesen.

Auch die Untersuchungen von Hewitt[2] führen zu der gleichen Auffassung.

Beide Aminogruppen des Safranins lassen sich diazotieren. Entfernung der ersten führt zum Aposafranin, beider zum Phenylphenazoniumsalz.

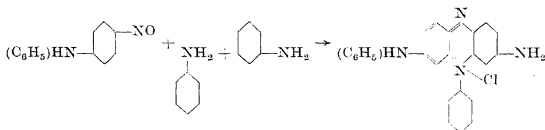
[1] Nietzki: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1442 (1896). — [2] Hewitt, Newman, Winmill: J. chem. Soc. Lond. **95**, 577 (1909).

I) H_2N — H_2N — NH — $NH(C_6H_5)$ sym. und $NH(C_6H_5)$ — NH_2 — H_2N — NH unsym.

(II) NH_2 — H_2N — HN — $NH(C_6H_5)$ sym. und NH_2 — NH_2 — $(C_6H_5)HN$ — NH unsym.

Indoinblau (B) (By) [Naphthindon BB (C), Janusblau (M), Diazinblau B R (K)] entsteht durch Diazotieren von Safranin und Kuppeln mit 2-Naphthol. Es gibt auf Baumwolle indigoartige, ziemlich echte Töne.

Alkylierte Safranine. Alkylierte Safranine können aus p-Nitrosoverbindungen und alkylierten Phenyl-m-phenylen-(toluylen)-diaminen oder nach der Safraninsynthese gewonnen werden, indem man an Stelle von p-Toluylendiamin p-Aminodialkylaniline und Homologe verwendet.

Dahin gehören das Dimethylderivat Methylenviolett 3 R A (M), Amethystviolett (K) (Tetraäthylsafranin), endlich die Rhoduline (B). Mauvein gehört ebenfalls in diese Klasse, es war der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff, den Perkin 1856 beim Behandeln von unreinem Anilin mit sauren Oxydationsmitteln erhielt. Dieser auch Perkins Violett oder Mauve genannte Farbstoff hat heute nur noch geschichtliches Interesse. Er ist nach den Untersuchungen von O. Fischer und Hepp[1] als ein phenyliertes Safranin aufzufassen; das einfachste Mauvein, das Perkinsche Pseudomauvein, ist auch von beiden letztgenannten Forschern aus p-Nitroso-diphenylamin und Anilin erhalten worden:

$(C_6H_5)HN$—⬡—NO + NH_2—⬡ + ⬡—NH_2 → $(C_6H_5)HN$—[N, N—Cl, ⬡]—NH_2

[1] O. Fischer, Hepp: Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2617 (1888).

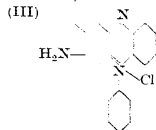
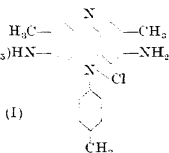
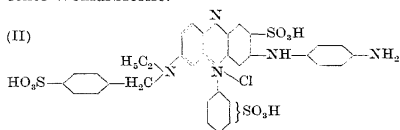
Rosolan (M) oder Methylheliotrop (M) besitzt eine Methylgruppe mehr, Mauvein selbst hat die Formel (I).

Indazin (C) enthält ein dimethyliertes Mauvein, es gibt ein alkaliechtes Blau auf Baumwolle. Echtneutralviolett B (B) ist ein Safranin, dessen Azoniumgruppe einen Alkylrest statt des Phenylrestes besitzt.

(I) H_3C—, —CH_3, $(C_6H_5)HN$—, —NH_2, N, N—Cl, CH_3

Sulfosäuren der Safraninfarbstoffe werden erhalten aus Acetyl-p-p′-diamino-diphenylaminsulfosäuren, Äthylbenzyl-anilinsulfosäure und Anilin nach der Safraninsynthese und ähnlichen Kombinationen. Es entstehen Farbstoffe vom Typus (II), welche noch mit Methyl-, Methoxygruppen oder Chlor im Kern oder einer Phenylgruppe im Aminorest substituiert sein können. Es sind echte Wollfarbstoffe.

(II) HO_3S—⟨⟩—H_2C, H_5C_2, N, —SO_3H, —NH—⟨⟩—NH_2, N—Cl, }SO_3H

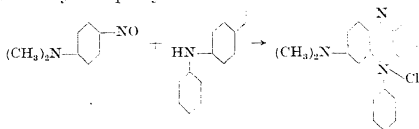
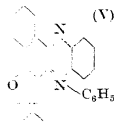
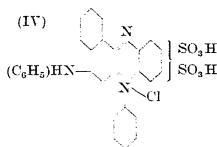
(III) H_2N—, N, N—Cl

Rosinduline und verwandte Produkte. Rosindulin hat die Formel (III), entstanden aus Benzol-azo-1-naphthylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck. Es ist seiner Konstitution nach ein Aposafranin. Indulinscharlach (B) ist ein im Benzolkern methyliertes Derivat, das im Kattundruck und als Katalysator im Ätzdruck Verwendung findet.

(IV) N, SO_3H, SO_3H, $(C_6H_5)HN$—, N—Cl

Von Wichtigkeit ist die Disulfosäure des Phenyl-rosindulins (IV), das Azocarmin G (B), das als gut egalisierender Wollfarbstoff dient. Beim Erhitzen mit Säuren unter Druck wird die Aminogruppe des Rosindulins durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Offenbar ist dann hier eine anhydridartige Bindung zwischen Hydroxylgruppe und Azoniumgruppe eingetreten und ein Rosindon (V) entstanden.

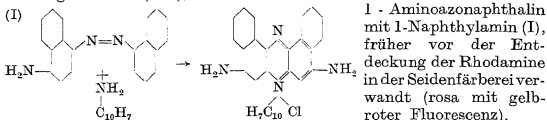
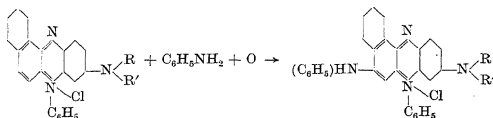
(V) N, O, N—C_6H_5

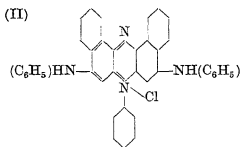
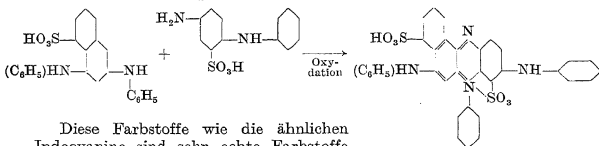
Rosindulin G (K) ist eine Sulfosäure eines Rosindons und färbt gelbstichig rot an. Neutralblau (C) ist ein Isorosindulin, entstanden aus p-Nitrosodimethylanilin und Phenyl-2-naphthylamin:

$(CH_3)_2N$—⟨⟩—NO + HN—⟨⟩ → $(CH_3)_2N$—, N, N—Cl

Auch die Basler Blau gehören in diese Gruppe.

Zu den Dinaphthosafraninen gehört

Magdalarot (DH), entstanden durch Zusammenschmelzen von 1-Aminoazonaphthalin mit 1-Naphthylamin (I), früher vor der Entdeckung der Rhodamine in der Seidenfärberei verwandt (rosa mit gelbroter Fluorescenz).

(I)

Isorosinduline reagieren im Gegensatz zu den Rosindulinen leicht mit Ammoniak und Aminen, z. B.:

Sulfosäuren der Naphthosafraninreihe erhält man durch Sulfurieren vorstehender Produkte, so das Walkblau (K), ein sulfuriertes Dinaphthosafranin (II).

(II)

Wollechtblau-Farbstoffe entstehen durch Phenylierung der 1-Naphthylamin-3-8-disulfosäure und folgende Oxydation der erhaltenen 1-3-Diphenyl-diaminonaphthalin-8-sulfosäure mit p-Aminodiphenylamin-o-sulfosäuren mit Kupferoxyd-Ammoniak:

Wollechtblau BL (By)

Diese Farbstoffe wie die ähnlichen Indocyanine sind sehr echte Farbstoffe für Wolle und Seide.

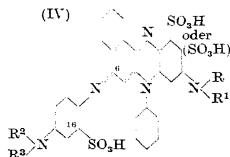
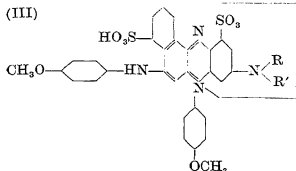
Wertvoll scheinen neuere Farbstoffe vom Typus[1] (III), erhalten aus z. B. 1-3-Di-(4′-methoxy-phenylamino)-naphthalin-8-sulfosäure und p-Amino-dimethylanilin-3-sulfosäure zu sein, welche grünblaue, sehr lichtechte Töne auf Wolle geben.

Unter den Namen Novazolsäureblaumarken (Gy)[2] dürften Farbstoffe vom Typus (IV) vorliegen, die vollkommen alkaliechte gut

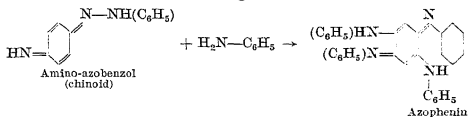
[1] DRP. 450922 (I.G.) Frdl. **15**, 434; siehe auch DRP. 499966 (I.G.) Frdl. **17**, 936. — [2] DRP. 465581, 504331 (Gy) Frdl. **16**, 837ff. und Z. 537939, 538905 Frdl. **17**, 932, 933.

egalisierende und sehr lichtechte rein blaue Töne auf Wolle geben. Sie entstehen, wenn man Isorosindulin-di- oder trisulfosäuren mit Sulfogruppen in Stellung 6 mit Sulfosäuren von p-Diaminen der Benzolreihe umsetzt, so daß eine Sulfogruppe in Stellung 16 zu stehen kommt.

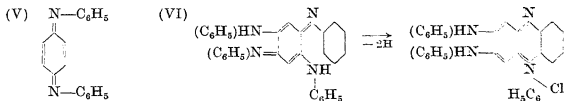
(III) HO_3S, SO_3, N, CH_3O—HN—, N<R R′, N, OCH_3

(IV) SO_3H oder (SO_3H), N, 6, N, N, N<R R^1, 16, R^2 R^3 >N, SO_3H

Induline. Diese Farbstoffe haben ebenfalls Azincharakter. Sie gehören zu den ältesten Farbstoffen, deren Bildung von Caro und Dale (1863) zuerst beobachtet worden ist. Induline entstehen in der sog. Indulinschmelze beim Erhitzen von Amino-azobenzol mit salzsaurem Anilin oder anderen Aminen. Die Neigung zur Bildung derartiger Farbstoffe ist so groß, daß auch bei anders verlaufenden oxydativen Kondensationsvorgängen, z. B. in der Fuchsinschmelze, solche entstehen. Als faßbare Zwischenverbindung tritt in diesen Schmelzen das Azophenin auf, dessen Konstitution durch O. Fischer und Hepp als ein Dianilino-chinondianilid festgestellt worden ist:

HN= ... N—NH(C_6H_5) + $H_2N—C_6H_5$ → $(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)N$=, N, NH, C_6H_5

Amino-azobenzol (chinoid) — Azophenin

Daneben findet sich in der Indulinschmelze noch das Chinondianil (V).

(V) N—C_6H_5 / N—C_6H_5

(VI) $(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)N$=, N, NH, C_6H_5 $\xrightarrow[-2H]{}$ $(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, N, N, H_5C_6 Cl

Als einfachstes Indulin ist dasjenige zu betrachten, welches aus Azophenin durch Erhitzen[1] mit Salzsäure entsteht. Hierbei wird Wasserstoff abgespalten, der Vorgang ist in (VI) dargestellt.

In der technischen Indulinschmelze entstehen je nach Art des Ansatzes und der Dauer der Einwirkung die unter (A) genannten Farbstoffe.

Die Salze der Induline 3 B und 6 B[2] sind nicht mehr wasserlöslich, in den Handelsprodukten dürften Gemische vorliegen.

---

[1] O. Fischer-Hepp: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2283 (1895). — [2] Synthesen: Kehrmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2394 (1923).

Die Indulinbasen sind in Alkohol löslich und dienen als Spritlack (**Indulin spritlöslich**, **Indulinbase R, B B**, **Echtblau**, **Indigen**, **Druckblau**), ferner, in Acetin dem technischen Acetylderivat des

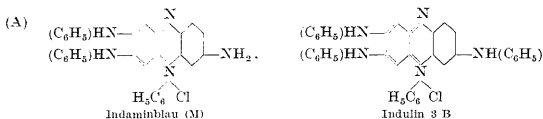
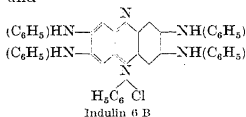
(A) $(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, —NH_2, N, N, H_5C_6 Cl

Indaminblau (M)

$(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, —$NH(C_6H_5)$, N, N, H_5C_6 Cl

Indulin 3 B

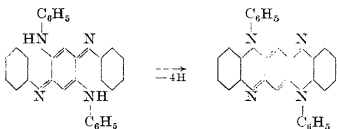
und

$(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, —$NH(C_6H_5)$, —$NH(C_6H_5)$, N, N, H_5C_6 Cl

Indulin 6 B

Glycerins gelöst, als Tannin-druckfarbstoffe, wobei beim Dämpfen das Acetin die Verbindung mit dem Tannin vermittelt und sich dann in Glycerin und Essigsäure spaltet [**Acetinblau** (B), **Acetindulin R** (M), **Druckindulin**]. Sulfurieren führt zu in Wasser leicht löslichen, aber schlecht egalisierenden Wollfarbstoffen (**Echtblau**, **Solidblau**). Auch in der Tintenfabrikation finden solche Farbstoffe Verwendung.

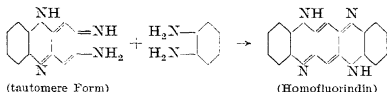
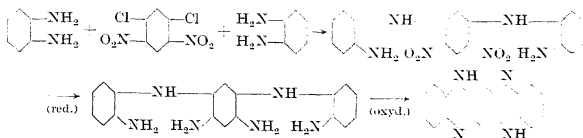
Nigrosine entstehen — ähnlich wie die Induline — in einer Schmelze von Anilin, Nitrobenzol bei Gegenwart von Salzsäure und Eisenchlorür, die Konstitution ist nicht bekannt.

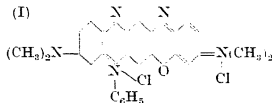
Sie sind spritlöslich, dienen für Spritlacke und hauptsächlich für Schuhcreme und Schreibmaschinenbänder und können durch Sulfurieren in Wollfarbstoffe verwandelt werden (Anilingrau, Stahlgrau, Echtblauschwarz). Auch für Tinten und Stempelkissen werden letztere verwandt.

Fluorindine. Diese Farbstoffe, welche ihrer Schwerlöslichkeit wegen von keiner technischen Bedeutung sind, wurden von Caro und Witt entdeckt und in ihrer Konstitution von O. Fischer und Hepp aufgeklärt. Sie entstehen beim Erhitzen von Azophenin und durch Erhitzen der Salze von o-Diaminen.

C_6H_5, HN, N, N, NH, C_6H_5 $\xrightarrow{-4H}$ C_6H_5, N, N, N, N, C_6H_5.

Die Bildungsweise aus Azophenin führt zu nebenstehender Formel.

Aus Diaminophenazin und o-Phenylendiamin ergibt sich das einfachste Fluorindin:

NH, =NH, —NH_2, N (tautomere Form) + H_2N—, H_2N— → NH, N, N, NH (Homofluorindin)

Weiter hat Nietzki folgende Kondensation aus 2 Mol o-Phenylendiamin und 4-6-Dinitro-1-3-dichlor-benzol durchgeführt:

Die Lösung der Fluorindine ist orange bis violettrot, die der Salze grünblau, meist zeigen sie ziegelrote Fluorescenz.

Endlich wird dem Echtschwarz aus m-Oxydiphenylamin und p-Nitrosodimethylamin die Konstitution (I) zugeschrieben.

Anilinschwarz[1].

Unter Anilinschwarz versteht man einen Farbstoff, welcher bei saurer Oxydation des Anilins entsteht und stets auf der Faser erzeugt wird.

Runge hat zuerst 1834 die Bildung eines grünen Farbstoffes beobachtet, den salzsaures Anilin auf mit Bichromat getränktem Stoff bewirkt. Aber erst Lighfoot (1863) hat dem Verfahren eine technische Anwendung geben können, indem er die Oxydation bei Gegenwart eines löslichen Kupfersalzes vornahm. Ein weiterer Fortschritt ist von Lauth (1864) erzielt worden, der das lösliche Kupfersalz, das die Stahlteile der Druckmaschinen angreift, durch unlösliches Schwefelkupfer ersetzte. Von Guyard und Witz wurde 1876 die Verwendung von Vanadiumsalzen, die schon Lighfoot empfohlen hatte, eingeführt, unlösliches Bleichromat von Schmidlin (1881). Weitere Oxydationsmittel sind Manganbister[2] (Lauth 1869), Ferro- und Ferricyansalze bei Gegenwart von Chlorat (Cordillat 1863) und viele andere.

Die Bedeutung des Anilinschwarz ist ungemein groß. Seine Hauptverwendungsgebiete sind die Herstellung billiger, schöner und echter schwarzer Farbtöne in der Baumwollfärberei und Baumwolldruckerei, wie auch in der Seiden- und Halbseidenfärberei. Man färbt entweder im Bade (Färbeschwarz) oder tränkt die Faser mit den nötigen Stoffen und oxydiert (Oxydationsschwarz). Letzteres ist möglich durch Verhängen in warmer Luft (Hängeschwarz) oder Dämpfen (Dampfschwarz).

Das Färbeschwarz wird erzielt, indem man die Faser in eine Mischung von saurer Anilinsalzlösung und Bichromat bringt und die Oxydation entweder in der Kälte oder in der Hitze erfolgen läßt. Zwar wird namentlich beim Färben in der Kälte die Faser wenig angegriffen, aber das Schwarz ist nicht so schön wie das Oxydationsschwarz und auch reibunecht. Das Verfahren wird für Garn in Anwendung gebracht.

---

[1] Einzeldarstellung von Noelting und Lehne. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1904. — Ausführliche Darstellung in Ullmann: Encyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl. **1**, 477 (1928); **3**, 791 (1929); **5**, 55 (1930). — [2] Manganoxydhydrat.

Das Oxydationsschwarz wird erzeugt, indem man die Faser mit Anilinsalz, Kupfervitriol, Natriumchlorat, Salmiak und essigsaurer Tonerde tränkt, den Überschuß der Flüssigkeit entfernt und dann in einer Kammer bei 30—35° oxydiert (Hängeschwarz). Statt des langdauernden Verhängens kann bei höherer Temperatur gedämpft werden (Dampfschwarz). Sodann wird das Schwarz durch Chromieren im Färbebade entwickelt. Die Verfahren eignen sich für Garn und Stückware. Ähnlich ist der Anilinschwarzdruck, bei welchem die Oxydationsmischung verdickt aufgedruckt und als Hänge- oder Dampfschwarz entwickelt wird. Die so erzeugten Färbungen sind reibecht, ihre Herstellung schwächt aber die Faser mehr wie das Färbeverfahren und ist teurer wie das Einbadschwarz. Ein Nachteil aller Färbungen ist, daß sie leicht „vergrünen", d. h. einen grünen Schimmer bekommen, wozu besonders die Oxydationsschwarz-färbungen neigen. Man stellt diesen Übelstand durch eine Nachbehandlung ab, indem man nochmals unter Zusatz von Anilinsalz oxydiert. Ein völlig unvergrünliches Schwarz liefert das p-Amino-diphenylamin [Diphenylschwarzbase I (M)]. Diese Base wird ihres hohen Preises wegen für bessere Baumwollware viel angewandt.

Über die Echtheit läßt sich sagen, daß Anilinschwarz nicht chlor- und beuchecht ist und die Reibechtheit, wie oben dargelegt, von dem angewandten Verfahren abhängt. Dagegen ist der erzielte Farbton sehr schön, aber eine Faserschwächung läßt sich bei allen Verfahren nicht gänzlich vermeiden, weil der gebildete Farbstoff weniger Säure bindet als das Ausgangsmaterial, das Anilin.

Braune Töne sind durch andere Basen [Paramin (B)] erzeugbar. Unter Prud'homme-Artikel versteht man das Tränken von Geweben mit Anilinsalz, Ferrocyankalium und Natriumchlorat, Bedrucken mit Reserven und Farbstoffen und Oxydation in Apparaten. Von Bedeutung sind für die Pelzfärberei die Ursole (A), Furrein (Ciba) und Fuscamin (B), für welche p-Phenylendiamin, Aminophenole usw. mit verschiedenen Oxydationsmitteln verwandt werden. Man bürstet die Lösung der Basen auf die Pelze auf und oxydiert mit Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Kupfersalzen u. a. m.

Es erhellt aus diesen Angaben, daß die Enträtselung der Konstitution des Anilinschwarz eine sehr schwierige ist. Tatsächlich haben sich eine ganze Reihe von Forschern[1] um diese Aufgabe bemüht. Die bei diesen Umsetzungen entstehenden Verbindungen auf ihre Identität zu prüfen, ist allein mit Rücksicht auf das hohe Mol-Gewicht und die dadurch bedingte Unlöslichkeit und den amorphen Zustand der Anilinschwarzbase eine schwierige Aufgabe.

Die Kenntnis der Konstitution des Anilinschwarz ist Willstätter mit seinen ausgezeichneten Untersuchungen über Chinone zu danken, auch Green hat sich um die Erforschung große Verdienste erworben.

Willstätters Untersuchung fußt auf einer Beobachtung von Caro, wonach die gemäßigte Oxydation des Anilins in kalter wässerig-alka-

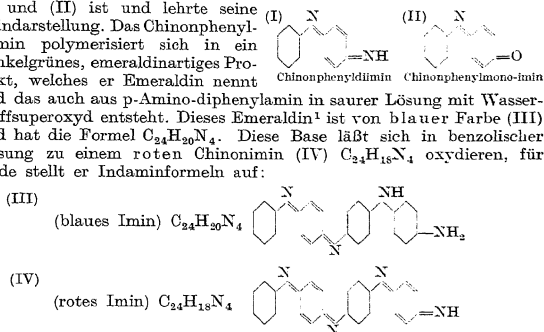
[1] Vgl. die Zusammenstellung bei Nietzki: Chemie der organ. Farbstoffe 1906.

lischer Lösung zu einem chinoiden Derivat des p-Amino-diphenylamins führt. Diese gelbe Substanz geht mit Säuren in einen unlöslichen grünen Farbstoff über: das alte Emeraldin, den Farbstoff, welcher das gefürchtete Vergrünen des Anilinschwarz zur Ursache hat. Willstätter zeigte, daß das chinoide Derivat von Caro eine Mischung von (I) und (II) ist und lehrte seine Reindarstellung. Das Chinonphenyldiimin polymerisiert sich in ein dunkelgrünes, emeraldinartiges Produkt, welches er Emeraldin nennt

(I) Chinonphenyldiimin (II) Chinonphenylmono-imin

und das auch aus p-Amino-diphenylamin in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Dieses Emeraldin[1] ist von blauer Farbe (III) und hat die Formel $C_{24}H_{20}N_4$. Diese Base läßt sich in benzolischer Lösung zu einem roten Chinonimin (IV) $C_{24}H_{18}N_4$ oxydieren, für beide stellt er Indaminformeln auf:

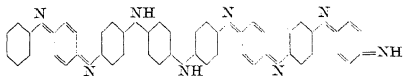
(III) (blaues Imin) $C_{24}H_{20}N_4$

(IV) (rotes Imin) $C_{24}H_{18}N_4$

Formeln vom Anilino-chinontypus, z. B. (V) lehnt er wegen der erfolglosen Bemühung, die Indamine in Azine zu verwandeln, ab.

Das rote Imin läßt sich nun unter allen möglichen Bedingungen polymerisieren, die dabei entstehenden Produkte nennt Willstätter Polymerisationsschwarz, sie sind nicht durchweg einheitlich, sondern schwanken je nach der Art der Herstellung in der Zusammensetzung und den Eigenschaften.

(V)

Das durch Erhitzen mit Wasser im Rohr entstandene Polymerisationsschwarz hat die Formel $(C_6H_{4,5}N)_x$, es ist dem Anilinschwarz bereits ähnlich. Dieses Polymerisationsschwarz muß nun mindestens aus 2 Mol der Reihe $C_{24}H_{18}N_4$ bestehen; daß es wirklich aus 2 Mol besteht, wird aus der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure bewiesen, wobei der achte Teil des Stickstoffs als Ammoniak abgetrennt wird.

Für das Polymerisationsschwarz könnte deshalb die Formel $C_{48}H_{36}N_8$

[1] Der Name Emeraldin ist früher für andere Verbindungen gebraucht worden, die mit Willstätters Emeraldin nicht identisch sind. Willstätter hat aber seine Bezeichnung aufrechterhalten. Hierauf muß beim Verfolgen der Literatur geachtet werden.

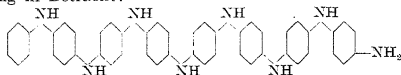
in Frage kommen, wahrscheinlich enthält es zwei Wasserstoffatome weniger (s. weiter unten). Die Indaminformel ist gegenüber der eines Anilinochinons sichergestellt durch die Oxydation der Verbindung zum p-Benzochinon, welche mit 95% der theoretischen Ausbeute verläuft und so die Anzahl der durch p-Bindung verknüpften Anilinreste angibt.

Neben dem stufenweisen Aufbau von Indaminen hat Willstätter auch die Oxydation von Anilin selbst zu Anilinschwarz untersucht und zieht durch Vergleich der so auf zwei Wegen erhaltenen Verbindungen folgende Schlüsse:

Als Leukobase kommt für die Oxydationsprodukte die folgende Verbindung in Betracht:

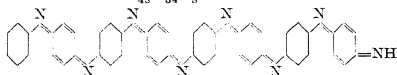
NH NH NH NH

—NH_2

NH NH NH

Durch Oxydation erhält man stufenweise Verbindungen mit einer steigenden Zahl chinoider Bindungen. Die Stufe $C_{48}H_{36}N_8$ (siehe oben) ist wahrscheinlich nicht mit dem Polymerisationsschwarz identisch, sondern erst die nächste $C_{48}H_{34}N_8$:

N N N N

=NH

N N N

Beide Stufen unterscheiden sich wie folgt:

	Base	Salze	Lösung in H_2SO_4
dreifach chinoid: $C_{48}H_{36}N_8$	dunkelblau	grün	rötlich violett
vierfach chinoid: $C_{48}H_{34}N_8$	blauschwarz	dunkelgrün	violett, mehr blaustichig.

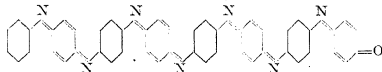
Den Übergang von vergrünlichem zu unvergrünlichem Schwarz sieht er in der Hydrolyse der endständigen Iminogruppe, welche er bei dem Polymerisationsschwarz durch Kochen mit verdünnter Säure oder durch Erhitzen im Rohr auf 200° oder auch durch Oxydationsmittel ausführt:

	Base	Salze	Lösung in H_2SO_4
hydrolysiert u. vierfach chinoid $C_{48}H_{33}ON_7$	mattschwarz	mattschwarz	violett, mehr blaustichig.

Die Formel dieses Schwarz, welches beim Einbad-Schwarzverfahren durch Überoxydieren mit starken Oxydationsmitteln erhalten wird, wäre dann

N N N N

=O

N N N

Gegen die Auffassung Willstätters[1], dem Anilinschwarz eine Indaminformel zuzuweisen, sind eine Reihe von Einwendungen erhoben

[1] Literatur: Willstätter, Moore: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2665 (1907). — Willstätter, Dorogi: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2147, 4118 (1909). — Willstätter, Kubli: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4135 (1909). — Willstätter, Cramer: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2976 (1910); **44**, 2162 (1911). — Green, Woodhead: J. chem. Soc. Lond. **97**, 2388 (1910) — Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1955 (1912). — Green, Wolff: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2576 (1911); **46**, 33 (1913). — Green, Johnson: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3769 (1913).

worden, die sich im wesentlichen auf die Tatsache stützen, daß Willstätter Anilinschwarzprodukte zur Untersuchung brachte, die in der Kälte und nicht wie technisches Oxydationsschwarz in der Wärme hergestellt seien. Auch wird auf die auffallende Erscheinung hingewiesen, daß die Indamine sich sonst durch Unbeständigkeit und Säureempfindlichkeit auszeichnen, während Anilinschwarz beständig ist.

Green ist deshalb zu der Ansicht gekommen, daß das technische Anilinschwarz sich von den Produkten Willstätters durch eine weitere Aufnahme von Anilinresten unterscheidet. Er belegt diese Behauptung durch Behandlung der Willstätterschen Anilinschwarzprodukte mit Anilin oder anderen primären Aminen, wobei auf 1 Mol Base 3 Mol Anilin aufgenommen werden können. Green hat die gebildeten Produkte nach Willstätters Oxydationsmethode zu Benzochinon abgebaut und stimmende Werte erhalten können.

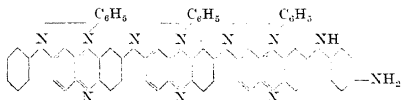
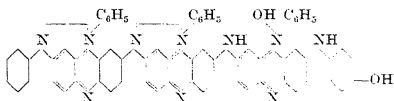
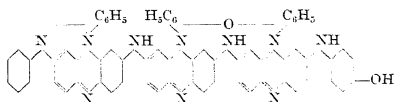
Auf Grund dieser Untersuchungen nimmt er nunmehr neue Azinformeln für das technische Anilinschwarz an:

C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5
N N N N N N NH
—NH_2
N N N

Chlorat-Anilinschwarz

C_6H_5 C_6H_5 OH C_6H_5
N N N N NH N NH
—OH
N N N

oder

C_6H_5 H_5C_6 O C_6H_5
N N NH N NH N NH
—OH
N N N

Bichromatschwarz

Grandmougin glaubt, aus dem verschiedenen Verhalten der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Anilinschwarzfärbungen folgern zu dürfen, daß die auf der Faser erzeugten Produkte Mischungen verschiedener Oxydations- oder Kondensationsstufen sind. Auch ist seit altersher die Bildung mauveinartiger Farbstoffe bei dem Prozeß beobachtet worden.

Schwefelfarbstoffe.

Unter Schwefelfarbstoffen versteht man solche Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelalkali oder beiden Reagenzien, seltener anderen Schwefelverbindungen auf organische Verbindungen verschiedener Art erhalten werden. Als nichtzugehörig betrachtet man Farbstoffe, welche, wie z. B. die Thiazinfarbstoffe oder

die thioindigoiden Farbstoffe, lediglich Schwefel in einer Bindung im Molekül aufweisen, ohne die chemischen und färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe zu besitzen. Dagegen scheint es zweckmäßig, die Betrachtung der Primulinfarbstoffe mit der der Schwefelfarbstoffe zu verbinden, weil das Primulin selbst in konstitutioneller Beziehung zu den gelben bis braunen Schwefelfarbstoffen zu stehen scheint, wenn auch die Färbeweise der Primulinfarbstoffe selbst grundsätzlich verschieden ist. Die Schwefelfarbstoffe gehen beim Erwärmen mit Natriumsulfid (auch mit anderen Reduktionsmitteln z. B. Hydrosulfit) unter Reduktion zu Leukoverbindungen in Lösung. Letztere besitzen Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser und scheiden auf ihr unter Oxydation durch den Luftsauerstoff den Farbstoff ab.

Darstellung. Die Bildung der Schwefelfarbstoffe erfolgt so, daß man organische Verbindungen mit Schwefel oder Schwefelnatrium oder einem Gemische dieser, also mit Natriumpolysulfiden, auf höhere Temperaturen (100—200°) erhitzt. Temperatur und Dauer der Schmelze, Wasserzusatz, Erhitzen unter Druck, spielen eine das Endprodukt bestimmende Rolle. Ersatz des Wassers durch Alkohol[1] führt oft zu anderen Produkten (s. Hydronblau), Zusätze wie Glycerin und Naphthole werden angewandt. Kupfersalze als Zusatz verschieben bei Indophenolen als Ausgangsstoffe den Farbton nach Grün, bei Azinen nach Rot. Während die genannten Methoden meist bei der Herstellung von blauen bis schwarzen Tönen Anwendung finden, ist für gelbe bis braune Töne eine Schmelze mit Schwefel allein bei 200—300° üblich, worauf dann zur Löslichmachung der Farbstoffe ein Erhitzen mit Schwefelnatrium folgt.

Die Schmelze wird nach Beendigung der Farbstoffbildung in Wasser gegossen und der Farbstoff durch Einpressen von Luft oder Fällen mit Salz oder Säure ausgefällt. Für den Zeugdruck ist mit Rücksicht auf die Kupferwalzen ein besonderes Reinigungsverfahren notwendig.

In einigen wenigen Fällen werden andere Schwefelungsmittel, so Chlorschwefel, angewandt.

Eigenschaften. Die Schwefelfarbstoffe sind bis auf wenige Ausnahmen nur in amorphem Zustande erhalten worden; sie sind in Wasser, Säuren und meist auch Alkalien unlöslich, jedoch in Schwefelnatrium unter Reduktion löslich. Sie färben ungebeizte Baumwolle wie substantive Farbstoffe an. Die Waschechtheit wie auch meist die Lichtechtheit der Farbstoffe ist eine gute, die Chlorechtheit aber gering bis auf einige neuere Produkte wie Hydronblau und die Indocarbone. Auch werden vielfach Faserschädigungen beobachtet, welche offenbar auf der oxydativen Bildung von Schwefelsäure beim Lagern der Ware beruhen.

Die Farbtöne gehen von Gelb bis Braun einerseits und von Violett nach Blau, Schwarz und Grün andererseits, so daß nur rein rote Töne fehlen.

Geschichtliches. Croissant und Bretonnière waren die ersten, welche Schwefelfarbstoffe technisch darstellten (1873), indem sie alle möglichen organischen Substanzen, wie Sägespäne und andere Abfallstoffe, mit Schwefel und Schwefelalkali verschmolzen und den erhaltenen

[1] Schwefelschmelzen in Cyclohexanollösung DRP. 502071 (I.G.) Frdl. **17**, 1431.

Farbstoff als Cachou de Laval in den Handel brachten; mit diesen Farbstoffen erzielte man auf ungebeizter Baumwolle echte braune und graue Färbungen, allerdings unter Nachbehandlung mit Bichromat, von sehr billigem Preise. Im Jahre 1897 wurde dann von Green das Primulin entdeckt, welches durch Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf hohe Temperaturen entsteht, eine bereits früher von Merz und Weith wie auch von Dahl & Co. studierte Reaktion.

1893 griff Vidal[1] auf die Cachou de Laval-Farbstoffe zurück, indem er reine Benzol- und Naphthalinabkömmlinge mit Schwefel und Schwefelalkali verschmolz. Als Ausgangsmaterialien verwandte er Oxy-, Amino- und Aminooxyverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe, insbesondere auch schon p-Aminophenol und Dinitrophenol. Er ist es, der auch zuerst Diphenylaminderivate[2] verschmolzen hat. So konnte er braune, gelbbraune und schwarzbraune Färbungen auf ungebeizter Baumwolle herstellen, welche aber immer noch einer Nachbehandlung bedurften.

1897 wurde aus Dinitro-oxydiphenylamin ein wertvoller schwarzer Farbstoff, das Immedialschwarz [Kalischer (C)] erhalten, welches durch Oxydation auf der Faser ein Blau [Immedialblau (C)] lieferte. Ihm folgte 1899 das wichtige Schwefelschwarz T aus 2-4-Dinitrophenol (Priebs und Kaltwasser).

Bei der nun einsetzenden starken Bearbeitung des Gebietes wurden im Laufe der Jahre viele technisch zugängliche organische Stoffe der Schwefelschmelze unterworfen. 1900 gelang durch Verwendung von Indophenolen die Darstellung eines reinblauen Farbstoffes, des Immedialreinblau [Herz (C)]. Rötliche Farbstoffe ließen sich durch Schwefelung von Azinfarbstoffen herstellen, aber mehr als bordeauxfarbene Töne konnten nicht erhalten werden. Mit dem Jahre 1903 gelang die Darstellung rein gelber Töne [Immedialgelb, Weinberg (C)] durch Schwefelung von m-Diaminen, zur gleichen Zeit diejenige von grünen Farbstoffen (Thionalgrün, Böniger). Durch Verschmelzen von Carbazolchinoniminen wurde 1908 das echte Hydronblau (Haas und Herz) erhalten, 1926 die chlorechten Indocarbonschwarzmarken (I.G.).

Konstitution. Wie aus dem Vorstehenden schon ersichtlich, ist bei der Art der Darstellung der Schwefelfarbstoffe, nämlich einer Einwirkung von Polysulfiden auf die verschiedensten organischen Verbindungen, und bei den physikalischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe die Ermittlung der Konstitution recht schwierig.

Der nächstliegende Gedanke ist, die Einfügung einer oder mehrerer Sulfhydrylgruppen (SH) in den der Sulfidschmelze unterworfenen Kern anzunehmen. Das Vorhandensein dieser Gruppe ohne starken Chromophor kann jedoch nicht genügen, um die Bildung von so stark farbigen Verbindungen wie auch ihre Beständigkeit zu erklären.

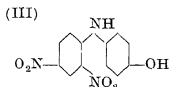
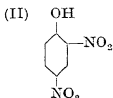
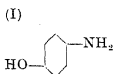
Es muß daher die Anwesenheit von Schwefel noch in anderer Bindung im Molekül angenommen werden, während die Wirkung vorhandener SH-Gruppen (wahrscheinlich gemacht durch die Alkylierbarkeit) sich

[1] Über den Anteil, der Bohn an dem Erfindungsgedanken als solchem gebührt, vgl. Julius und Kunz, Nachruf auf R. Bohn: Ber. dtsch. chem. Ges. **56 A II**, 22 (1923). — [2] DRP. 99039 (Vidal) Frdl. **5**, 439.

auf die Verwandlung in unlösliche Disulfidgruppen[1] —S—S— erstreckt, wodurch die Reduktion durch Schwefelnatrium und Oxydation durch den Luftsauerstoff genügend erklärt ist.

Nach dem Ergebnis der Forschung scheint mit einer gewissen Sicherheit die Annahme gerechtfertigt, daß den gelben bis braunen Schwefelfarbstoffen Thiazolstruktur, den blauen, schwarzen und grünen Thiazinstruktur als Grundprinzip des Molekülaufbaues zukommt. Man kann daher die Konstitutionsfrage beider Klassen gesondert betrachten.

Die blauen, schwarzen und grünen Farbstoffe gehen aus Verbindungen hervor, wie z. B. p-Aminophenol (I), ferner 2-4-Dinitrophenol (II) und endlich aus 2-4-Dinitro-4'-oxy-diphenylamin (III) bzw. den entsprechenden Indophenolen.

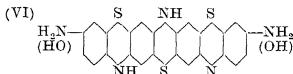
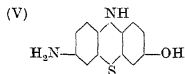
(I) HO— —NH_2 (II) OH —NO_2 NO_2 (III) NH O_2N— —OH NO_2

Die Vorstellung liegt nahe, daß sich Nitro- bzw. Amino-phenole in erster Stufe beim Verschmelzen mit Schwefel zu Diphenylaminabkömmlingen kondensieren, so daß diese auch unter den Umständen, wo sie nicht Ausgangsstoff sind, als Zwischenverbindungen entstehen (Vidal).

Da nun Amine wie auch Phenole von Schwefel in der o-Stellung substituiert werden, so ist die Bildung von Thiodiphenylamin-derivaten [also von Thiazinringen (IV)] aus Diphenylaminabkömmlingen bei der Schwefelung sehr wahrscheinlich.

NH (IV) S

Je nach Art und Dauer des Schmelzvorganges könnten gebildete Thiazinringe sich zu größeren Molekülen vereinigen, wobei noch die Einführung der Sulfhydrylgruppen in den Kern diesen Verbindungen die Schwefelfarbstoff-Eigenschaften verleihen würde.

Diese Idee ist zuerst von Vidal[2] ausgesprochen worden. Er hat durch Schwefelung von Verbindungen wie p-Aminophenol und p-Phenylendiamin Stoffe der Zusammensetzung (V) erhalten können.

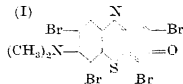
(V) NH H_2N— —OH S (VI) S NH S H_2N— (HO) —NH_2 (OH) NH S N

Da solche Verbindungen beim weiteren Schwefeln schwarze Schwefelfarbstoffe geben, so folgert er, daß die Bildung von Tetraphen-trithiazinen (VI) eintrete, eine Annahme, die in dieser Form heute nicht mehr haltbar ist. Wesentlich bleibt aber, daß er schon Thiazinstruktur annahm.

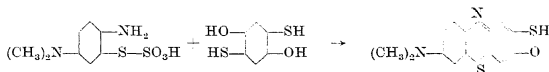
---

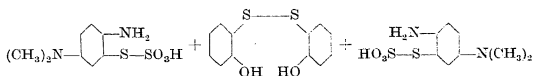
[1] Über die Bestimmung dieser Gruppen s. Bernasconi: Helvet. chim. Acta **15**, 287 (1932). — Jones, Reid: J. amer. chem. Soc. **54**, 4393. — [2] DRP. 99039 (Vidal) Frdl. **5**, 439.

Auch die Bildung schwarzer Schwefelfarbstoffe nach Green und Meyenberg[1] aus p-Aminophenol und m-Phenylendiamin mit Chromat und Thiosulfat (Claytonschwarz) deutet auf die Thiazinformel hin.

Die Annahme des Thiazinringes findet auch eine Stütze in der von Gnehm und Kaufler[2] ausgeführten Untersuchung, in welcher das Immedialreinblau, welches nach DRP. 134947 durch Schmelzen von 4-Dimethyl-amino-4'-oxydiphenylamin oder dem Indamin mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht, einem bromierenden Abbau unterzogen wurde, wobei man eine krystallisierte Verbindung erhielt, der die Formel (I) zukommt.

(I) N; Br—, —Br; $(CH_3)_2N$—, =O; S; Br, Br

Ein weiterer Beweis für die Thiazinformel liegt in dem Aufbau von blauen Schwefelfarbstoffen, denen nur Thiazinstruktur zukommen kann, durch Bernthsen, Julius und Münch[3]. Ausgehend von Dimethyl-p-phenylendiamin-thiosulfosäure und Hydrochinonen mit Sulfhydrylgruppen haben diese Forscher beide Komponenten zu einem blauen Schwefelfarbstoff von Thiazinstruktur kondensiert:

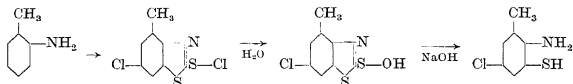
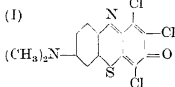
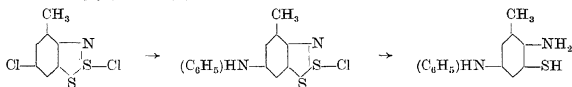
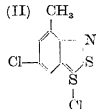
$(CH_3)_2N$—C₆H₃(—NH_2)(—S—SO_3H) + HO—, HS—C₆H₂(—SH)(—OH) → $(CH_3)_2N$—[Thiazin: N, S]—SH, —O

Unter Berücksichtigung dieser Arbeiten kann die etwas ältere Synthese eines Schwefelfarbstoffes durch Meyenberg und Lévy[4] einen weitergehenden Einblick in die Konstitution dieses Farbstoffes gewähren, wenn man bedenkt, daß diese Forscher Dimethyl-p-phenylendiamin-thiosulfosäure mit Dioxydiphenyldisulfid

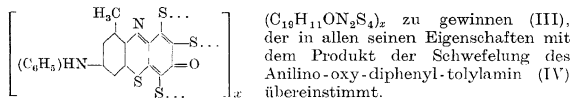
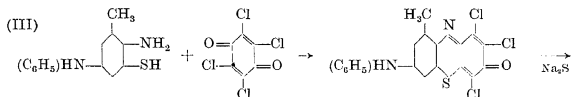
$(CH_3)_2N$—C₆H₃(—NH_2)(—S—SO_3H) + [S——S; OH HO] + H_2N—, HO_3S—S—C₆H₃—$N(CH_3)_2$

zusammen oxydierten, so daß die Annahme folgender Konstitution (II) für diesen Farbstoff gerechtfertigt erscheint.

(II) N, S—S, N; $(CH_3)_2N$—, —$N(CH_3)_2$; S, O O, S

Binz und Räth[5] haben dann die Reaktion von Bernthsen, Julius und Münch einer näheren Untersuchung unterzogen und den Farbstoff des DRP. 167012 (Schwefelblau) dazu ausgewählt. Sie konnten aus Tetrachlorhydrochinon und Dimethyl-p-phenylendiamin-

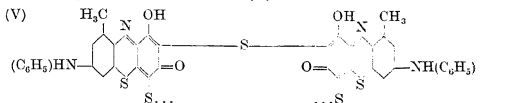
[1] DRP. 120560 (Clayton Aniline Co) Frdl. **6**, 765. — DRP. 106030 (Clayton Aniline Co) Frdl. **5**, 469. — [2] Gnehm, Kaufler: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2617, 3032 (1904); **39**, 1016 (1906). — [3] Bernthsen, Julius, Münch: Z. angew. Chem. **21**, 2068 (1908) — Chem. Ztg **32**, 956, 1203 (1908). — DRP. 167012, 178940, 179225 (B) Frdl. **8**, 752ff. — [4] Meyenberg u. Lévy: Rev. gén. mat. col. **6**, 212 (1902). — DRP. 140964 (Clayton Aniline Co) Frdl. **7**, 522. — [5] Binz, Räth: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 309 (1925).

thiosulfosäure ein Trichlormethylenviolett der Formel (I) aufbauen, dessen Chloratome sich aber nicht völlig gegen Schwefel austauschen ließen. Ein weiterer Fortschritt wurde durch die Arbeiten von Herz[1] erzielt. Er hatte gefunden[2], daß man bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine, die mindestens eine unbesetzte o-Stellung haben, neue Verbindungen erhält, welche leicht in o-Aminothiophenole übergehen, wobei gleichzeitig bei unbesetzter p-Stellung zur Aminogruppe ein Chloratom in den Phenylkern eintritt: z. B.

Weiter konnte er zeigen, daß man bei der Behandlung dieser 2-1-Phenylenthiazthioniumchloride mit aromatischen Aminen das Chlor gegen den Aminrest ersetzen[3] kann:

Verständlich wird diese Reaktion, wenn man annimmt, daß die Arylenthiazthioniumverbindungen in einer o-chinoiden Form vorliegen, die das Chloratom beweglich macht (II).

So war in Form passender Arylaminoderivate der o-Aminothiophenole ein wertvolles Ausgangsmaterial für synthetische Versuche geschaffen. Es gelang aus dem so erhaltenen Aminothiophenol durch Umsetzung mit Chloranil und folgende Behandlung des erhaltenen Produktes mit Schwefelnatrium einen Farbstoff der Formel

$(C_{19}H_{11}ON_2S_4)_x$ zu gewinnen (III), der in allen seinen Eigenschaften mit dem Produkt der Schwefelung des Anilino-oxy-diphenyl-tolylamin (IV) übereinstimmt.

[1] v. Weinberg: Zusammenfassender Vortrag „Neuere Forschungen auf dem Gebiete der schwefelhaltigen Farbstoffe". Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 120ff. (1930). — [2] DRP. 360690 (C) Frdl. **14**, 908. — DRP. 367346 (C) Frdl. **14**, 918. — [3] DRP. 487849 (C) Frdl. **16**, 465. — DRP. 491224 (C) Frdl. **16**, 470.

Zu etwas abweichenden Ergebnissen kommt Bernasconi[1] bei der Wiederholung der Synthese. Er gibt als Formel $C_{38}H_{24}O_4N_4S_5$ und die Konstitution (V):

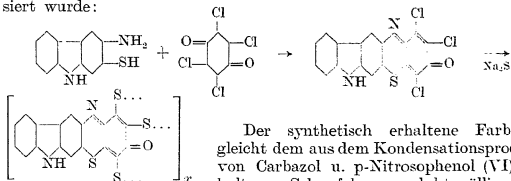
(IV) CH_3 ... NH— ... —OH; $(C_6H_5)HN$—

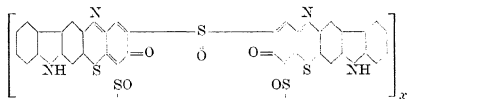
(V) H_3C N OH ... S ... OH N CH_3; $(C_6H_5)HN$— ... =O ... O= ... —$NH(C_6H_5)$; S S; S... ...S

der Farbstoff würde danach mehr Sauerstoff enthalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Hydronblau R, das von Herz[2] ebenfalls synthetisiert wurde:

—NH_2 —SH NH + Cl O= —Cl Cl— =O Cl → N Cl —Cl =O NH S Cl $\xrightarrow{Na_2S}$

[N S... —S... =O NH S S...]$_x$

Der synthetisch erhaltene Farbstoff gleicht dem aus dem Kondensationsprodukt von Carbazol u. p-Nitrosophenol (VI) erhaltenen Schwefelungsprodukt völlig.

(VI) N =O NH

Für ein von Bernasconi[3] aus einem Handelsprodukt hergestelltes gereinigtes Präparat von Hydronblau R wird wiederum eine sauerstoffreichere Formel angegeben.

[N ... S ... N; =O O O= ; NH S S NH; SO OS]$_x$

Jedenfalls erscheint nach diesen neueren Untersuchungen die Thiazinstruktur als Grundprinzip nicht mehr anzweifelbar. Über die Struktur der schwarzen Schwefelfarbstoffe spricht sich Fierz-David[4] neuerdings etwas unbestimmter aus.

Der Zusatz von Kupfersalzen zur Polysulfidschmelze führt bei fast allen blauen Schwefelfarbstoffen zur Verschiebung des Tones nach Grün, man faßt die entstandenen Verbindungen als Kupferkomplexverbindungen auf. Aber auch schon die Verwendung von Naphthalinderivaten, z. B. von 1-Anilino-4-p-oxyphenylamino-naphthalin-8-sulfosäure:

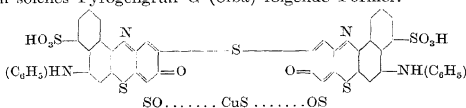
NH— —OH; $(H_5C_6)HN$ SO_3H

[1] Bernasconi: Helvet. chim. Acta **15**, 287 (1932). Dort auch Angaben über andere Handelsfarbstoffe. Vgl. auch Keller, Fierz-David: Helvet. chim. Acta **61**, 585 (1933). — [2] v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 120 (1930). — [3] Bernasconi: Helvet. chim. Acta **15**, 287 (1932). — [4] Fierz-David: Naturwiss. **20**, 945 (1932).

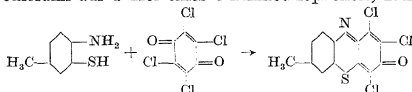
bringt eine Verschiebung von Blau nach der grünen Seite des Spektrums. Mit Kupfer entstehen rein grüne Farbstoffe. Fierz-David[1] bringt für ein solches Pyrogengrün G (Ciba) folgende Formel:

HO_3S — N — S — N — SO_3H

$(C_6H_5)HN$ — S =O   O= S — $NH(C_6H_5)$

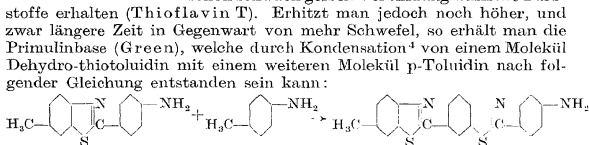
SO....... CuS ....OS

Der Farbstoff ist alkalilöslich, das Kupfer komplex und zwar sehr fest gebunden.

Interessant scheint die Tatsache, daß die Einwirkungsprodukte von 1 Mol Chloranil auf 1 Mol eines o-Aminothiophenols, z. B.

H_3C—C_6H_3(NH_2)(SH) + $C_6Cl_4O_2$ → H_3C (N, S, Cl, Cl, Cl, =O)

bei der Schwefelung korinthfarben bis rotbraun anfärbende Schwefelfarbstoffe[2] geben; man darf daher in Erwägung ziehen, die Verschiebung des Tones nach Blau und vielleicht nach Schwarz dem Eintritt von Hydroxyl- und Aminogruppen[3] zuzuschreiben; auch die Vergrößerung des Moleküls wird in dieser Richtung wirken.

Die Konstitution der gelben Primulinfarbstoffe, wie hier mit Rücksicht auf ihre Beziehung zu den gelben Schwefelfarbstoffen erörtert sei, ist durch Untersuchungen von Gattermann und Jacobson (I) im wesentlichen aufgeklärt worden. Schon durch v. Hofmann war aus einem Benzolderivat mit einer Seitenkette, dem Benzanilid, ein Phenylbenzthiazol (I) erhalten worden.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhält man in Gegenwart von Bleioxyd bei 140° Thiotoluidin (Merz und Weith), $S[C_6H_3(CH_3)(NH_2)]_2$ ohne einen Zusatz bei höherer Temperatur dagegen Dehydro-thiotoluidin (II), (II) Durch Methylierung kann man aus dieser schon schwach gelben Verbindung basische Farbstoffe erhalten (Thioflavin T). Erhitzt man jedoch noch höher, und zwar längere Zeit in Gegenwart von mehr Schwefel, so erhält man die Primulinbase (Green), welche durch Kondensation[4] von einem Molekül Dehydro-thiotoluidin mit einem weiteren Molekül p-Toluidin nach folgender Gleichung entstanden sein kann:

H_3C—(N, S, C)—NH_2 + H_3C—C_6H_4—NH_2 → H_3C—(N, S, C)—(N, S, C)—NH_2

[1] Fierz-David: Naturw. **20**, 945 (1932). — [2] DRP. 399909 (C) Frdl. **14**, 1048. — [3] Vgl. hierzu auch Jones jr., Reid: J. amer. chem. Soc. **54**, 4393 (1932). — [4] Die technische Primulinbase ist keine einheitliche Verbindung. Sie enthält noch Thio-p-toluidin und Dehydrothiotoluidin, aber keine höheren Kondensationsprodukte (Fierz-David: Künstliche organische Farbstoffe, S. 81).

Der Konstitutionsbeweis[1] stützt sich auf den Aufbau einer aus Dehydro-thiotoluidin durch Entaminieren erhaltenen Base und auf die Ergebnisse ihrer Spaltung. Somit darf den Primulinfarbstoffen der Thiazolring (I) als Chromophor zugesprochen werden: (I) —C—N, —C—C, S

Zur Bildung der gelben Schwefelfarbstoffe werden nun andererseits als Ausgangsstoffe verwandt:

m-Toluylendiamin oder acylierte m-Diamine, endlich Harnstoff und Thioharnstoffabkömmlinge dieser Amine. Alle diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Seitenketten (II) besitzen oder die Aminogruppe aliphatische Reste enthält, während in der m-Phenylendiaminschmelze nur ein wertloser olivgrüner Farbstoff entsteht. (II) H_2N—, —NH_2, H_3C— Sie sind also zur Thiazolbildung befähigt. Auch die hohe Temperatur, welche zu der Bildung gelber Schwefelfarbstoffe ebenso wie für die Primulinfarbstoffe nötig ist, spricht für ähnliche Konstitution, wie auch Farbton und geringe Lichtechtheit übereinstimmen.

Weitere Beweise liegen in den Untersuchungen über die Einwirkung[2] von Schwefel auf Benzidin und Dehydro-thiotoluidin vor, wobei eine Verbindung der Konstitution:

H_2N— N C S N C S N C S N C S —NH_2

entsteht, welche durch den Eintritt weiterer S-S-Gruppen in Natriumsulfidlösung löslich wird [Immedialgelb G (C)[3]]. Ferner ist die Konstitution des Indanthrengelb GF (I.G.)[4], des Schwefelungsproduktes von 2-Methylanthrachinon und Benzidin durch Synthese[2] erhärtet worden:

O, O —CHO + H_2N—, —NH_2, HS—, —SH + OHC— O, O →

O, O —CH=N—, —N=CH—, HS—, —SH O, O →

O, O N C S, N C S O, O

[1] Gattermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 422 (1889). — Pfitzinger, Gattermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1063 (1889). — Jacobson: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 330 (1889). — [2] v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 118 (1930). — [3] Fierz-David: Naturwiss. **20**, 945 (1932); dort die Formel. — [4] DRP. 379615 (C) Frdl. **14**, 887. — DRP. 433086 (I.G.) Frdl. **16**, 1359.

Ein weiterer Fall, in welchem die Schwefelungsprodukte durch synthetische Versuche in ihrer Konstitution aufgeklärt werden konnten, liegt bei dem Algolgelb GCN (I.G.) vor:

Die Schwefelung des Produktes aus 2-6-Diamino-anthrachinon[1] und Benzaldehyd (I) ergibt den gleichen Farbstoff wie die Behandlung der

(I) $C_6H_5—HC=N—$ … $—N=CH—C_6H_5$

(II) $H_2N—$ … $—NH_2$ (O, SH; HS, O)

Verbindung (II) mit Benzaldehyd[2] und konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel oder die Umsetzung von 2-6-Diaminoanthrachinon mit Benzotrichlorid und Schwefel[3]. Die Konstitution ergibt sich aus nebenstehender Synthese[4] (III).

(III) $C_6H_5—CO—HN—$ … $—NH—CO—C_6H_5$ $\xrightarrow{PCl_5}$ $C_6H_5—C(Cl)=N—$ … $—N=C(Cl)—C_6H_5$ → $C_6H_5—C(SH)=N—$ … $—N=C(SH)—C_6H_5$ →

Algolgelb GCN (I.G.)

Aus all diesen Untersuchungen scheint der Schluß gerechtfertigt, daß bei den gelben bis braunen Schwefelfarbstoffen Thiazolringe mit Sulfhydrylgruppen vorliegen. Es ist wahrscheinlich, daß die Farbstoffe in der Schwefelschmelze als Polysulfide vorhanden sind und bei der weiteren Behandlung mit Schwefelalkali in Disulfide bzw. lösliche Mercaptane übergehen (s. die Darstellungsmethode).

Bedeutung der Farbstoffe. Die Billigkeit und Echtheit der Schwefelfarbstoffe hat ihnen um die Jahrhundertwende eine große Beliebtheit verschafft. Mit der Einführung echterer substantiver Azofarbstoffe und der außerordentlich echten Küpenfarbstoffe sowie mit der Entwicklung der Naphthol AS-Färberei hat ihre Anwendung nachgelassen.

Einzelne Farbstoffe. Die Handelsbezeichnungen der einzelnen Firmen sind bzw. waren:

Auronalfarbstoffe (t-M); Eklipsfarbstoffe (Gy); Immedialfarbstoffe (C); Katigenfarbstoffe (By); Kryogenfarbstoffe (B); Pyrogenfarbstoffe (Ciba); Pyrolfarbstoffe (L);

[1] DRP. 232711 (A) Frdl. **10**, 731. — [2] DRP. 260905 (B) Frdl. **11**, 637. — [3] DRP. 264943 (B) Frdl. **11**, 635 u. Z. 267523 (B) Frdl. **11**, 636. — [4] DRP. 492447 (I.G.) Frdl. **16**, 1356.

Schwefelfarbstoffe (A); Thiogenfarbstoffe (M); Thionfarbstoffe (K); Thionalfarbstoffe (S); Thiophenolfarbstoffe (Ciba); Thioxinfarbstoffe (Gr-E); Universalfarbstoffe (I.G.). Der Name Immedialfarbstoffe ist von der I.G. aufgenommen worden.

Gelbe bis braune Farbstoffe.

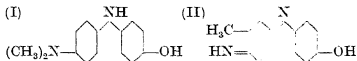
Immedialgelb D (C) wird aus m-Toluylendiamin, ebenso Immedialorange N (C) bei höherer Temperatur erhalten.

Eklipsgelb (Gy) entsteht dagegen aus Diformyl-m-toluylendiamin, Kryogengelb (B) aus m-Toluylendithioharnstoff, Pyrogengelb[1] M (Ciba) aus Aminomethylbenzimidazol, Schwefelgelb G (A) aus Acet-o-toluidin und Benzidin, Eklipsbraun R, G, B (Gy) aus m-Toluylendiaminoxamiden, Schwefelkorinth R (A) aus Dinitroxylolsulfosäure, Immedialbraun B, BR (C) aus 2-4-Dinitro-4′-oxydiphenylamin, Kryogenbraun A (B) aus 1-8-Dinitronaphthalin.

Blaue und schwarze Farbstoffe.

Immedialreinblau (C) entsteht durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-4′-oxydiphenylamin (I) mit Schwefel und Schwefelalkali in Gegenwart von Lösungsmitteln.

(I) $(CH_3)_2N$—⟨⟩—NH—⟨⟩—OH   (II) H_3C—, $HN=$ … N … —OH

Immedialindone (C) entstehen aus der Schmelze des Oxydationsproduktes von p-Aminophenol mit o-Toluidin (II).

Schwefelindigo B (A) aus 4-4′-Dioxydiphenylamin, Schwefelblau L (B) aus 4-Oxy-3-chlor-2′-4′-dinitrodiphenylamin, Pyrogenindigo GK, GW, 5 G (Ciba) aus 4-Anilido-4′-oxydiphenylamin.

Abweichend in seinen färberischen Eigenschaften ist das oben besprochene Hydronblau R und das aus dem N-Äthylderivat des Carbazol gewonnene Hydronblau G (C). Die Farbstoffe entstehen durch langandauerndes Schwefeln mit sehr schwefelreichen Polysulfiden in alkoholischer Lösung, wobei die Löslichkeit der Farbstoffe in Schwefelnatrium abnimmt und die Ausfärbung in einer Hydrosulfitküpe vorgenommen werden muß. Das Hydronblau besitzt hervorragende Echtheit auch gegen Chlor.

Das Schwefelungsprodukt von Anthracen[2] mit Schwefelchlorür enthält 6 Schwefel- und 4 Chloratome, es wird auch aus 1-3-9-10-Tetrachloranthracen, nicht aus 2-3-9-10-Tetrachloranthracen erhalten. Durch Behandeln mit Natriumsulfid werden alle Chloratome ausgetauscht, die Leukoverbindung zieht mit blauer Farbe auf Baumwolle in der Hydrosulfitküpe und wird auf der Faser, da der Farbstoff selbst rotbraun ist, durch Alkylierung mit Leukotrop O (Benzylphenyl-dimethylammoniumchlorid) in ein Blau verwandelt [Indanthrendunkelblau GBE (I.G.)]. Der Farbstoff enthält weder Stickstoff noch Sauerstoff.

---

[1] Die folgenden Farbstoffe sind Ullmann: Encyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl. **9**, 261 entnommen. — [2] DRP. 247416 (C) Frdl. **17**, 734. — DRP. 396401 (C) Frdl. **14**, 889. — v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 129 (1930).

Die Herstellung grüner Farbstoffe[1] aus Verbindungen wie (I) mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen ist bereits besprochen. Aus ersterer Verbindung wurde zuerst das Thionalgrün (S) erhalten.

(I) $(C_6H_5)HN$ SO_3H ... $HO—C_6H_4—HN$ und $NH(C_6H_5)$ ... $NH—C_6H_4—OH$

Vidalschwarz entsteht aus p-Aminophenol und anderen Verbindungen, Immedialschwarz (C) aus 2-4-Dinitro-4′-oxy-diphenylamin und geht durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd (auch auf der Faser) in ein Blau über. Billiger erhält man tiefe Schwarzmarken aus 2-4-Dinitrophenol, solche sind Schwefelschwarz T (A), Katigenschwarz (By), Thiogenschwarz (M), Immedialschwarz N (C), Thiophenolschwarz (Ciba).

Schwefelschwarz ist das meistgebrauchte Schwarz, das in größten Mengen aus 2-4-Dinitrophenol hergestellt wird.

Wird die Hydronblauschmelze in Gegenwart von Kupfersalzen vorgenommen, so erhält man sehr lichtechte Schwarzmarken, die wieder in Schwefelnatrium löslich sind [Indocarbon S, SF (I.G.)]. Die chlorechten Indocarbonmarken Cl und SN (I.G.) sollen ebenfalls Carbazolderivate[2] sein.

Rote und violette Schwefelfarbstoffe. Die rötlichen Schwefelfarbstoffe, welche durch Schwefeln von hydroxylhaltigen Azinen, wie Safraninonen, erhalten worden sind, sind nicht sehr klar, z. B. Immedialbordeaux G (C) aus 3-Oxy-6-amino-phenazin und Thiogenpurpur (M).

In neuerer Zeit sind aus Binaphthylendioxyd mit Chlorschwefel und auch aus Binaphthol[3] rotbraune Farbstoffe erhalten worden, welche beim Alkylieren auf der Faser rote Töne geben.

Thioflavine und Primulinfarbstoffe.

Thioflavine. Führt man in die Aminogruppe des Dehydrothiotoluidin Alkylreste ein (durch Behandeln mit Halogenalkylen oder Alkohol und Salzsäure), so erhält man basische Farbstoffe, denen Ammoniumcharakter zukommt. Das so erhaltene Thioflavin T[4] (C) (II) wird im Baumwolldruck verwandt.

(II) H_3C ... $N(CH_3)Cl$ ... S ... C ... $N(CH_3)_2$ ... H Cl

Thioflavin S ist methylierte Dehydro-thiotoluidinsulfosäure und färbt Baumwolle unmittelbar an. Chloramingelb ist ein Oxydationsprodukt, entstanden durch Behandeln von Dehydro-thiotoluidinsulfosäure mit unterchlorigsauren Salzen und ist die auf diese Weise erhaltene

[1] Der erste grüne Farbstoff „Verde italiano“ wurde 1895 von Lepetit aus der Schwefelschmelze von p-Nitrophenol in Gegenwart von Kupfersalzen erhalten. — [2] DRP. 422168 (By) Frdl. **15**, 802 und Z. 431221 (By) Frdl. **15**, 804. — DRP. 432177 (K) Frdl. **15**, 811 und Z. 450864 (K) Frdl. **15**, 810. — [3] Aus Binaphthylendioxyd: DRP. 477698 (I.G.) Frdl. **16**, 1562 und Z. 478351 (I.G.) Frdl. **16**, 1561. — DRP. 489086 (I.G.) Frdl. **16**, 1562 und Z. 542439 (I.G.). Chem. Zbl. **1932 I**, 1836. — Aus Binaphthol: DRP. 510484 und 513229 (I.G.) Frdl. **17**, 1432. — [4] Konstitution: v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 118 (1930).

Azoverbindung, ein chlor- und lichtechtes substantives Gelb für Baumwolle.

Primulingelb. Primulingelb ist die Sulfosäure der Primulinbase und zieht auf ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe auf, ist aber wegen seiner Unechtheit nicht verwendbar. Dagegen liefert es mit Chlorkalk auf der Faser entwickelt ein sehr echtes Gelb [Chloramingelb C (By)]. Die Bedeutung liegt ferner in seiner durch die Aminogruppe bedingten Diazotierbarkeit und Kupplungsfähigkeit, die zu dem waschechten, aber wenig lichtechten Primulinrot (Primulin → 2-Naphthol) u. a. führt.

Auch zur Bildung von Azofarbstoffen in Substanz haben das Primulin wie auch Dehydrothiotoluidin und andere Thiazolbasen Bedeutung erlangt, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Primulin → Salicylsäure	= Oriolgelb (Gy) oder Baumwollgelb R (B)
Primulin → Acetessigester	= Dianilgelb 3 G (M).
Dehydro-thiotoluidin → 1-Naphthol-3-8-disulfosäure	= Erika 2 GN (A)
Dehydro-thiotoluidin → 2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure	= Salmrot (A)
Dehydrothiotoluidin → 1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	= Brillantgeranin (By)
Primulin → m-Phenylendiamin-disulfosäure[1]	= Baumwollorange G (B)
Dehydro-thio-m-xylidin → 1-Naphthol-3-8-disulfosäure	= Erika Z extra (A), dieses

das schönste und wichtigste Produkt.

Andererseits wird Dehydro-thiotoluidin auch als Kupplungskomponente benutzt; so entsteht aus Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure mit seiner eigenen Diazoverbindung gekuppelt das Thiazolgelb (By), welches aber nicht lichtecht ist. Von Alkali wird es rot gefärbt (Thiazolpapier).

Cyaninfarbstoffe[2].

(Polymethinfarbstoffe.)

Die Cyaninfarbstoffe führen ihren Namen vom Cyanin, einem Farbstoff, welchen Williams[3] 1856 bei der Behandlung von Teerchinolinsulfat mit Alkali entdeckte. Heute versteht man unter Cyaninfarbstoffen solche, bei welchen zwei basische Reste durch eine Polymethinkette verbunden sind. Die Bedeutung der Farbstoffe liegt auf dem Gebiete der Sensibilisatoren (vgl. Allgemeiner Teil).

Geschichtliches. Das obengenannte Cyanin von Williams war kurze Zeit als Farbstoff im Handel, 1875 entdeckte Vogel die Eigenschaft des Cyanins, zu sensibilisieren. Einen weiteren Antrieb nahm die Forschung durch die Beobachtung von Miethe und Franke[4], daß aus Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid und Homologen

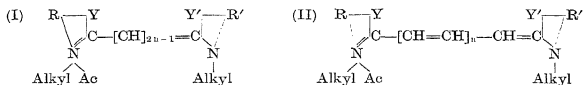
---

[1] HO_3S—⬡—SO_3H / H_2N—⬡—NH_2 (Benzolring mit HO_3S, SO_3H, H_2N, NH_2) — [2] Zusammenfassende Darstellung: Schuloff u. Sachs in Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie 3, 1. Halle 1932. — [3] J. prakt. Chem. **69**, 355 (1856). — [4] DRP. 142926 Chem. Ind. Nr 3 (1903).

hergestellte Farbstoffe Bromsilbergelatine für gelbe bis orangerote Strahlen empfindlich machen, was bis dahin nur unvollkommen durch Farbstoffgemische möglich war. Der weitere Ausbau ist E. König (M) zu verdanken, der die ersten brauchbaren Sensibilisatoren für gelb bis orange (Isocyanine) schuf, Homolka (M) entdeckte den ersten Rotsensibilisator (Pinacyanol). Außerordentlich wertvolle Arbeiten, welche die ganze Cyaninfarbstoffchemie von allgemeinen Gesichtspunkten behandelten, lieferte W. König, während Forscher wie O. Fischer, Dekker, Vongerichten, in neuerer Zeit Mills, Hamer, Rosenhauer, Scheibe und Kuhn die schwierige Aufklärung der Konstitution und des Reaktionsmechanismus beförderten. Die ersten technischen Erfolge sind in den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst, weitere von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erzielt worden, seit dem Weltkriege wird das Gebiet auch von der Eastman Kodak Co. in Rochester und Ilford Co. in Ilford stark bearbeitet.

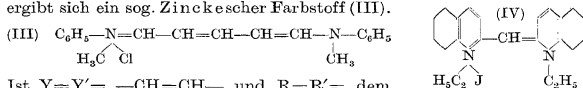
Konstitution der Cyaninfarbstoffe. Man kann für diese Farbstoffe eine allgemeine Formel aufstellen, die in dem Ausdruck (I) oder in

(I) R—Y, Y′—R′; C—$[CH]_{2n-1}$=C; N, N; Alkyl Ac, Alkyl

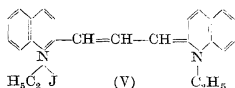
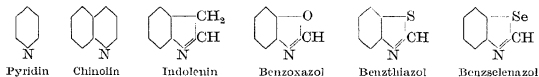
(II) R—Y, Y′—R′; C—$[CH{=}CH]_n$—CH=C; N, N; Alkyl Ac, Alkyl

dem etwas übersichtlicheren (II) gipfelt. Y und Y′ kann auch mit R und R′ nicht verkettet und dann ein Wasserstoffatom sein oder, falls es verbunden ist, —CH=CH—, —C—, —O—, —S— und —Se— bedeuten. R und R′ bedeutet C oder einen aromatischen Rest, welcher angegliedert sein kann, n eine Zahl von 0 aufwärts, Ac einen Säurerest.

Im folgenden ist auf die letztere allgemeine Formel Bezug genommen. Ist z. B. Y=Y′=H und R=R′=C_6H_5, n=1 und Ac=Cl, so ergibt sich ein sog. Zinckescher Farbstoff (III).

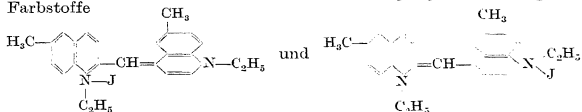
(III) C_6H_5—N=CH—CH=CH—CH=CH—N—C_6H_5; H_3C Cl, CH_3

(IV) —CH=; N, N; H_5C_2 J, C_2H_5

Ist Y=Y′= —CH=CH— und R=R′= dem angegliederten Benzolrest, n = 0 und Ac=J, so ergibt sich „Pseudocyanin“ (IV). Bei den Möglichkeiten für Y und Y′ kommen als heterocyclische Basen in Betracht:

N — Pyridin; N — Chinolin; CH_2, CH, N — Indolenin; O, CH, N — Benzoxazol; S, CH, N — Benzthiazol; Se, CH, N — Benzselenazol

—CH=CH—CH=; N, N; H_5C_2 J (V) C_2H_5

Gemeinsam ist allen Farbstoffen die Konjugation der Doppelbindungen (streptostatische Ketten), z. B. (V). Man beobachtet ferner, daß sich mit steigendem Wert von n die Absorptionsbanden um

einen gewissen Betrag (etwa 85 mμ) verschieben. W. König[1] hat als Erster für die ganze Gruppe den richtigen Begriff der Polymethinfarbstoffe geschaffen, er hat sich ferner die Frage vorgelegt, ob z. B. folgende Farbstoffe

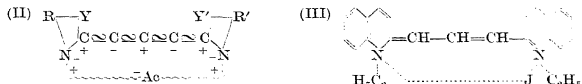
H_3C—[chinolin]—CH=[chinolin, CH_3]N—C_2H_5, N—J, C_2H_5 und H_3C—[chinolin]=CH—[chinolin, CH_3]N$\langle^{C_2H_5}_{J}$, N—C_2H_5

verschieden sind. Dies ist nicht der Fall, auch die Spaltung von Zinckeschen Farbstoffen, bei welcher Aldehyde, die sog. Zinckeschen Aldehyde (I), entstehen, ergibt bei ungleichem R und R′ nicht ein, sondern beide möglichen Spaltprodukte:

R—N(Alkyl)—CH=CH—CH=CH—CHO (I)

R—N(Alkyl)—CH=CH—CH=CH—CHO und R′—N(Alkyl)—CH=CH—CH=CH—CHO

Hieraus schließt er[2], daß die Formeln der Farbstoffe keinen völlig erschöpfenden Ausdruck für die Konstitution geben, sondern in der Weise abzuändern sind, daß man fließende heteropolare Bindungen im Molekül annehmen muß (II), einer Auffassung, der sich auch Kuhn[3], der derartige Fälle untersucht hat, angeschlossen hat. Im folgenden sind daher die Formeln in nachstehender Weise (III) geschrieben,

(II) R—Y, Y′—R′, C≃C≃C≃C≃C, N$^+$ – + – + N, + ⁓Ac⁓ +

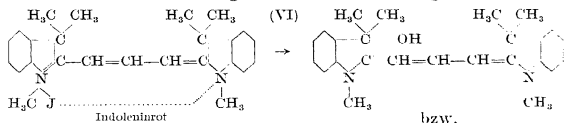
(III) [chinolin]=CH—CH=CH—[chinolin], N—H_5C_2 ·········· J C_2H_5

womit den geschilderten Tatsachen Rechnung getragen ist und kein Molekülteil für die Bindung des Restes Ac bevorzugt erscheinen soll.

[Indolenin: H_3C CH_3, C] C—CH=CH—CH=C [Indolenin: H_3C CH_3, C], N(H_3C) J ·········· N—CH_3

Indoleninrot

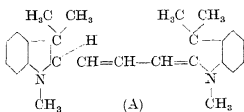
→ (VI) [H_3C CH_3, C] C(OH) CH=CH—CH=C [H_3C CH_3, C], N—CH_3, N—CH_3

bzw.

[H_3C CH_3, C] C=CH—CH(OH)—CH=C [H_3C CH_3, C], N—CH_3, N—CH_3

Es zeigt sich weiter, daß eine formelle Analogie zur Chemie der Triphenylmethanfarbstoffe besteht. Wie dort entstehen aus den Farbsalzen Pseudo-

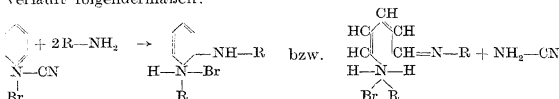
---

[1] W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3293 (1922). Aus dem Begriff der Polymethinfarbstoffe ist eine allgemeine Theorie der Farbstoffe entstanden: W. König: J. prakt. Chem. (2) **112**, 1 (1926). — [2] W. König, Treichel: J. prakt. Chem. (2) **102**, 63 (1921). — W. König: Z. angew. Chem. **41**, 615 (1928). — [3] Kuhn, Winterstein, Balser: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3176 (1930). — Kuhn, Winterstein: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1737 (1932).

basen[1] mittels starken Alkali (VI), die der Carbinolbase der Triphenylmethanreihe entsprechen. Kuhn[2] gelang es weiter durch eine neue Reduktionsmethode (Zinkstaub und Eisessig in nicht ganz wasserfreiem Pyridin) auch die Leukobase zu fassen (A). Während die Pseudobase auf Zusatz von Säure Indoleninrot zurückbildet, gelingt dies bei der Leukobase nicht, also auch hier völlige Analogie zur Triphenylmethanreihe.

$H_3C\ CH_3$ $H_3C\ CH_3$
C H C
C CH=CH—CH=C
N N
CH_3 (A) CH_3

Bei der Betrachtung der Farbstoffe können eine Anzahl Gruppen voneinander geschieden werden.

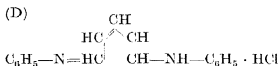
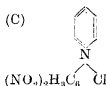
1. Gruppe der offenkettigen Farbstoffe: Y=Y′=H. Derartige Verbindungen entstehen nach König[3] bei der Einwirkung von Aminen auf das Additionsprodukt aus Bromcyan und Pyridin. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

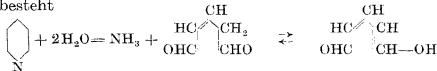
+ 2R—NH_2 → —NH—R bzw. CH / HC CH / HC CH=N—R + NH_2—CN
N—CN H—N—Br H—N—H
Br R Br R

Man sieht ohne weiteres, daß hier ein Polymethinfarbstoff (B) entstanden ist. Z. B. färbt der aus Monomethylanilin, Pyridin und Bromcyan entstehende Farbstoff Wolle goldgelb an.

R
H_2 >N—CH=CH—CH=CH—CH=N—R
Br (B)

Gleichzeitig wurde von Zincke[4] gefunden, daß das Anlagerungsprodukt von 2-4-Dinitrochlorbenzol an Pyridin (C) in Abkömmlinge des Glutacondialdehydes überführbar ist. Denn durch Anilin wird aus

(C) N
$(NO_2)_2H_3C_6$ Cl

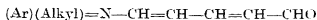
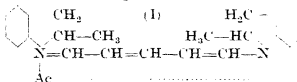
(D) CH
HC CH
C_6H_5—N=HC CH—NH—C_6H_5 · HCl

diesem Anlagerungsprodukt unter Herausspaltung des Ringstickstoffes als Dinitroanilin das salzsaure Salz[5] des Glutacondialdehyddianil (D) erhalten. Mit wässerigem Alkali erhält man andererseits eine Lösung, in der man Glutacondialdehyd annehmen kann, so daß die formale Gleichung besteht

CH CH
N + $2H_2O$ = NH_3 + HC CH_2 / OHC CHO ⇄ HC CH / OHC CH—OH

[1] W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 685 (1924). — [2] Kuhn, Winterstein: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1737 (1932). — [3] W. König: J. prakt. Chem. (2) **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904). — DRP. 155782 Frdl. **7**, 330. — [4] Zincke: Liebigs Ann. **330**, 361 (1904). Aufspaltung mit Chlorsulfonsäureäthylester: Baumgarten: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1622 (1924), dort auch die Literatur. — [5] Über die Schwierigkeit der Isolierung und Verbesserung der Methodik durch Darstellung der Perchlorate: W. König, Regner: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2823 (1930).

Diese offenkettigen Farbstoffe sind wertlos, weil sie bei Temperatursteigerung wieder in N-Arylpyridiumsalze[1] übergehen. Etwas bessere Farbstoffe entstehen, wenn man als Basen heterocyclische Verbindungen verwendet wie bei Rosolrot (By) (I) und Rosolscharlach (By). Aber auch diesen

CH_2 (I) H_2C — CH—CH_3 H_3C—HC N=CH—CH=CH—CH=CH—N Ac

haften noch infolge Spaltbarkeit mit Alkali in die Zinckeschen Aldehyde[2]:

(Ar)(Alkyl)=N—CH=CH—CH=CH—CHO

Mängel an. Dagegen ist die Methode an sich für den Aufbau von Polymethinfarbstoffen mit n=3 wichtig.

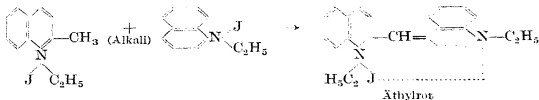
2. *Chinolinfarbstoffe* (Chinocyanine). Bezifferung: 6 5 4 3 7 8 1 2 N

Man kann folgende Gruppen unterscheiden, je nachdem die Methinkette in 2-2'-, 2-4'- oder 4-4'-Stellung der beiden Chinolinreste eingreift. Diese Möglichkeiten erinnern an die Verkettung zweier Molekülhälften in der indigoiden Farbstoffklasse, z. B. wie bei Indigo und Indirubin.

Man nennt bei Verkettung in	2-2'-Stellung	2-4'-Stellung	4-4'-Stellung
und $n = 0$ die Farbstoffe .	Pseudocyanine	Isocyanine	Cyanine
bei $n = 1$ die Farbstoffe . .	Carbocyanine	Dicyanine	Kryptocyanine

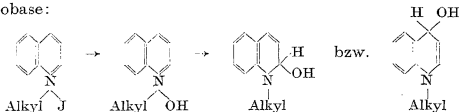
Betrachten wir zuerst die Farbstoffe mit n=0, so kommen als Darstellungsmethoden in Betracht für Pseudocyanine die Umsetzung von 2-Jodchinolinhalogenalkylat mit Chinaldinhalogenalkylaten, für Isocyanine die Behandlung von Chinolinhalogenalkylaten und Chinaldinhalogenalkylaten mit Alkali und für Cyanine die Behandlung von Chinolinhalogenalkylaten und Lepidinhalogenalkylaten mit Alkali. Zu der Darstellungsweise[3] der Pseudocyanine ist eine weitere Erklärung überflüssig. Die Darstellung der beiden anderen Gruppen geschieht durch Einwirkung von α- oder γ-substituierten Chinolinjodalkylaten auf Chinolinjodalkylat in Gegenwart von Alkali, z. B.:

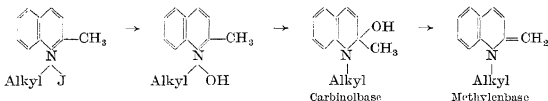
—CH_3 + (Alkali) N J C_2H_5 N J C_2H_5 → —CH= N—C_2H_5 N H_5C_2 J

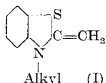
Äthylrot

Die Konstitution der Farbstoffe ist erwiesen durch die Untersuchungen

[1] Ismailski: Chem. Zbl. **1923 III**, 1357. — [2] Auch vom Furfurol lassen sich durch Einwirkung von Basen Oxyabkömmlinge der Zinckeschen Aldehyde herstellen. Die von Stenhouse [Liebigs Ann **74**, 282 (1850) und **156**, 199 (1870)] aufgefundene Reaktion ist von Zincke, Mülhausen: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3824 (1905), von Dieckmann, Beck: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 4122 (1905), von W. König: J. prakt. Chem. (2) **72**, 555 (1905) und O. Fischer, Balling, Aldinger: J. prakt. Chem. (2) **100**, 105 (1920) aufgeklärt worden. — [3] Vgl. Scheibe: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 786 (1921) und Hamer: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 206.

von Decker[1], Miethe[2], Vongerichten[3] und Kaufmann[4]. Dabei ist der Reaktionsmechanismus aufgeklärt worden. Danach bildet sich aus dem Alkylchinolinjodid unter der Einwirkung von Alkali eine Pseudobase:

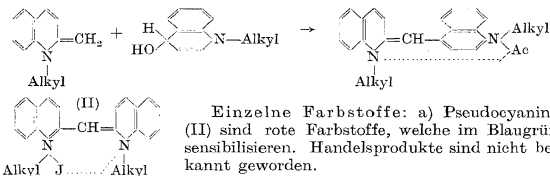
Alkyl J → Alkyl OH → N(Alkyl) H, OH bzw. H OH, N Alkyl

Andererseits geht das methylsubstituierte Chinolin in eine Methylenbase über:

$-CH_3$, N, Alkyl J → $-CH_3$, N, Alkyl OH → OH, CH_3, N, Alkyl (Carbinolbase) → $=CH_2$, N, Alkyl (Methylenbase)

Die angenommene Bildung einer Methylenbase ist durch die Arbeiten von Mills[5] glaubhaft gemacht worden und erwiesen durch die Isolierung des N-Methyl-α-chinolon-methid durch Rosenhauer[6].

S, $C=CH_2$, N, Alkyl (I)

Methylenbasen der Thiazolreihe[7] (I) sind ebenfalls in reiner Form erhalten worden.

Die Kondensation verläuft dann unter Dehydrierung wie bei den Farbstoffen unter n=1 gezeigt wird, z. B.:

$=CH_2$, N, Alkyl + H, HO, N—Alkyl → $=CH—$, N, Alkyl, Alkyl, Ac

(II) —CH=, N, N, Alkyl J, Alkyl

Einzelne Farbstoffe: a) Pseudocyanine (II) sind rote Farbstoffe, welche im Blaugrün sensibilisieren. Handelsprodukte sind nicht bekannt geworden.

Anhang.

Isochinolinrot und Chinolinrot[8]. Jacobsen[9] erhielt (1882) durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlenteer bei Gegenwart von Chlorzink einen roten Farbstoff (Isochinolinrot), den

[1] Decker: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 690 (1891). — [2] Miethe, Book: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2821 (1904). — [3] Vongerichten, Höfchen: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3054 (1908). — [4] Kaufmann, Vonderwahl: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1404 (1912). — [5] Mills, Smith: J. chem. Soc. Lond. **121**, 2724 (1922). — Mills, Raper: J. chem. Soc. Lond. **127**, 2466 (1925). — [6] Rosenhauer: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2356 (1926). — [7] König: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2065 (1928). — [8] Die Namen der beiden Farbstoffe sind in den ersten Abhandlungen nicht streng geschieden. — [9] Jacobsen: Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 2646 (1882).

v. Hofmann[1] näher untersuchte. Erst die Arbeiten Vongerichtens[2] haben erwiesen, daß der Farbstoff durch Umsetzung des im Steinkohlenteer enthaltenen Isochinolins mit Chinaldin entsteht und daß ihm die Formel (I) erteilt werden darf.

v. Hofmann hatte aber auch beobachtet, daß Chinolin mit Chinaldin einen ähnlichen Farbstoff liefert (Chinolinrot). Seine Konstitution (II) kann heute durch die Synthese über das Dichinonyl-2-methan (Scheibe[3]) als sichergestellt gelten. Danach sind die Farbstoffe cyclische Pseudocyanine.

(I) —CH= N N Cl CH C_6H_5 (II) —CH= N N Cl CH C_6H_5

Isochinolinrot färbt auf Wolle und Seide ein stark fluorescierendes, leuchtendes aber unechtes Rot und dient als Sensibilisator für Grüngelb.

Apocyanine. Die Bildung der Cyaninfarbstoffe war ursprünglich an unreinem (lepidin- und chinaldinhaltigem) Chinolin beobachtet worden. Bei späterer Untersuchung zeigte sich aber, daß auch aus reinen Halogenalkylaten des Chinolins unter der Einwirkung von Alkali gelbe und rote Farbstoffe entstehen, welche sensibilisieren, aber unwichtig sind. Nach neueren Forschungen[4] nimmt man für sie obenstehende Formeln (III) und (IV) an.

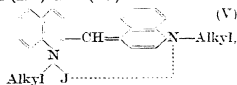
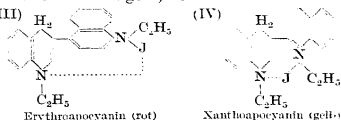
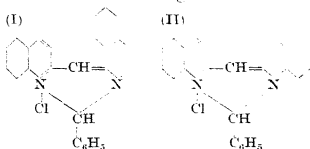
Erythroapocyanin (rot) Xanthoapocyanin (gelb)

b) Isocyanine (V) sind rote Farbstoffe, welche für Gelb und Orange sensibilisieren. Pinaverdol (6-Methyl-1-1'-dimethylisocyaninjodid) (I.G.), Orthochrom (6-Methyl-1-1'-diäthylisocyaninjodid (I.G.), Pinachrom (6-6'-Diäthoxy-1-1'-diäthylisocyaninjodid) (I.G.), Pinachromviolett (6-6'-Tetramethyldiamino-1-1'-diäthylisocyaninjodid) (I.G.).

(V) —CH= N—Alkyl, N Alkyl J

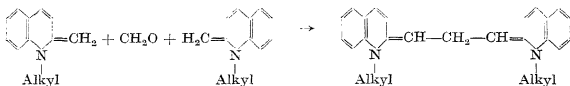
Es sind wichtige Sensibilisatoren.

c) Cyanine sind blaue Farbstoffe: N —CH= N—Alkyl Alkyl J

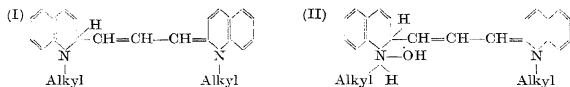
welche für gelb und rot sensibilisieren. Chinolinblau (1-1'-Diamylcyaninjodid) (I.G.), Äthylcyanin, das Diäthylderivat (I.G.) und Äthylcyanin T (6-6'-Dimethyl-1-1'-diäthylcyaninjodid (I.G.). Die Cyanine verschleiern die Platte.

[1] v. Hofmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 4 (1887). — [2] Vongerichten, Krantz: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 128 (1910). — Vongerichten, Homann: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3446 (1912). — [3] Scheibe, Rossner: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2064 (1920). — Scheibe: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 786 (1921); **56**, 137 (1923). — Scheibe, W. Fischer: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 502 (1926). — [4] DRP. 154448 (M) Frdl. **7**, 326. — Kaufmann, Strübin: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 690 (1911). — Decker, Kaufmann: J. prakt. Chem. (2) **84**, 239 (1911). — W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3293 (1922). — Mills, Ordish: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 81.

Die wichtigsten Darstellungsmethoden für die Farbstoffe mit n=1 sind: für Carbocyanine die Vereinigung zweier Chinaldinhalogenalkylate unter Zusatz von Formaldehyd oder unter Verwendung von Orthoameisensäureester (wichtigste Methode!) oder endlich unter Zusatz von Diphenylformamidin. Die Darstellungsmethode für Dicyanine beruht folgerichtig auf der Verwendung von 1 Mol Lepidinhalogenalkylat und 1 Mol Chinaldinhalogenalkylat unter Zusatz der obengenannten Stoffe, diejenige der Kryptocyanine auf der Kondensation von 2 Lepidinhalogenalkylaten mit denselben Stoffen. Die Konstitution der Verbindungen ist endgültig aufgeklärt worden von Mills und Hamer[1], der Reaktionsverlauf stellt sich nach W. König[2] wie folgt dar:

$=CH_2 + CH_2O + H_2C=$ → $=CH—CH_2—CH=$

N N N N
Alkyl Alkyl Alkyl Alkyl

tautomer mit (I). Als Cyclamin mit einer relativ starken Aminogruppe geht diese Verbindung mit Wasser ein Gleichgewicht ein, wodurch ein Dihydrochinolinderivat entsteht (II), dieses wird durch überschüssige Methylenbase dehydriert, die dehydrierte Base bildet das Farbsalz.

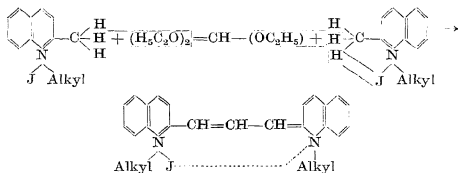
(I) H —CH=CH—CH= N N Alkyl Alkyl

(II) H —CH=CH—CH= N—OH N Alkyl H Alkyl

Die wichtige Methode mit Orthoameisensäureester (weil sehr variabel) verläuft folgendermaßen:

$—C\begin{smallmatrix}H\\H\\H\end{smallmatrix} + (H_5C_2O)_2=CH—(OC_2H_5) + \begin{smallmatrix}H\\H\\H\end{smallmatrix}C—$ →

N N
J Alkyl J Alkyl

—CH=CH—CH=

N N
Alkyl J ············ Alkyl

der Reaktionsmechanismus[3] ist ähnlich wie bei der Kondensation mit Formaldehyd.

Endlich kann man durch Kondensation mit Diphenylformamidin[4] derartige Farbstoffe aufbauen, wobei z. B. folgender Reaktionsverlauf angenommen wird:

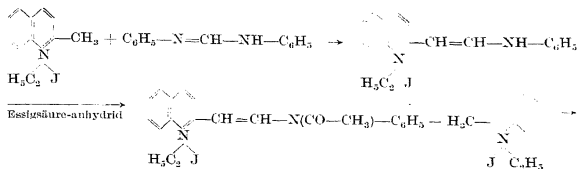
[1] Mills, Hamer: J. chem. Soc. Lond. **117**, 1550 (1920). — [2] W. König, Treichel: J. prakt. Chem. (2) **102**, 71 (1921). — W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3293 (1922), dort auch weitere Literatur und Nomenklaturfragen. — [3] W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3293 (1922). — [4] E. P. 344409 (I.C.I.) Chem. Zbl. **1931 I**, 3297. — Ogata: Chem. Zbl. **1932 II**, 711.

—CH_3 + C_6H_5—N=CH—NH—C_6H_5 → —CH=CH—NH—C_6H_5

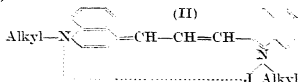
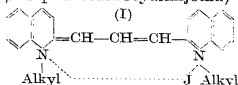
N, H_5C_2 J → N, H_5C_2 J

Essigsäure-anhydrid → —CH=CH—N(CO—CH_3)—C_6H_5 + H_3C— →

N, H_5C_2 J; N, J C_2H_5

—CH=CH—CH= ; N, H_5C_2 J ; N, C_2H_5

Einzelne Farbstoffe: **Carbocyanine** (I) sind rote und blaue Farbstoffe, welche für Orange und Rot sensibilisieren. Pinacyanol (1-1'-Diäthyl-carbocyaninchlorid) (I. G.), Pinachromblau (6-6'-Diäthoxy-1-1'-diäthylcarbocyaninjodid) (I.G.) und Pinacyanolblau (1-1'-Diäthyl-β-naphthocarbocyaninjodid) (I.G.).

(I) =CH—CH=CH— ; N, Alkyl ; N, J Alkyl

(II) Alkyl—N=CH—CH=CH— ; N, J Alkyl

Dicyanine (II) sind blaue Farbstoffe, welche noch weiter ins Rot als die Carbocyanine sensibilisieren. Dicyanin (2-6-4'-6'-Tetramethyl-1-1'-diäthyldicyaninjodid) (I.G.), Dicyanin A (2-4-Dimethyl-6-6'-diäthoxy-1-1'-diäthyldicyaninjodid) seien erwähnt.

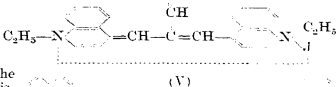
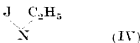
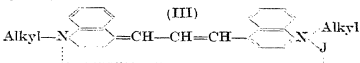
Kryptocyanine (III) sind Farbstoffe, welche im Rot und Infrarot sensibilisieren. Kryptocyanin (Kodak) selbst hat die obige Formel (Alkyl=C_2H_5), Rubrocyanin (I. G.) dürfte damit identisch sein. Allocyanin (I.G.) ist identisch mit Neocyanin (Kodak), hat ein Maximum bei 8300 Å, die Zusammensetzung[1] (IV) und sensibilisiert noch weiter ins Infrarot als Kryptocyanin.

(III) Alkyl—N=CH—CH=CH—N Alkyl, J

(IV) J C_2H_5, N, CH, CH

Darstellungsmethoden für Farbstoffe mit $n = 2$ sind z. B. Umsetzungen[2] mit α-Halogen-β-anilinoacroleinanil C_6H_5—N=CH—C(Halog)=NH—C_6H_5, wobei Dicarbocyanine z. B. (V) gewonnen werden können. Bei diesen Farbstoffen ist das

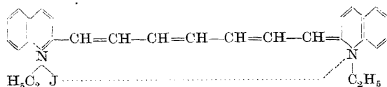
C_2H_5—N=CH—C=CH—N C_2H_5, J

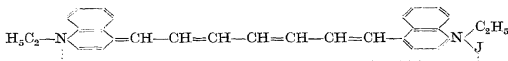
(V) —CH=CH—CBr=CH—CH= ; N, H_5C_2 J ; N, C_2H_5

[1] v. Angerer: Wissenschaftliche Photographie, S. 53. — Veröff. d. wissensch. Zentrallab. d. photogr. Abt. AGFA Bd. 1, S. 67. Leipzig: S. Hirzel 1930. — Brooker, Hamer, Mees: Phot. Ind. **31**, 1064 (1933); dort ist die Formel (IV) als wahrscheinlich bezeichnet. — [2] Beattie, Heilbron, Irving: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 260. Vgl. auch W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3293 (1922).

Absorptionsmaximum um etwa 920 Å, das der Sensibilisierung um etwa 1030 Å nach Rot gegenüber den Farbstoffen mit n = 1 verschoben.

Farbstoffe mit n = 3 (Tricarbocyanine) sind erhalten worden z. B. aus Glutacondialdehyd-dianilid mit Chinaldinjodäthylat[1]; auch hier entstehen Sensibilisatoren für infrarote Strahlen, z. B.:

$$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=$$

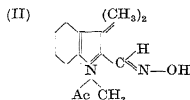
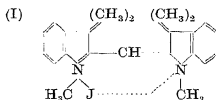
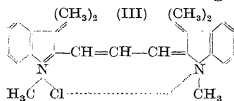
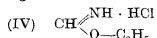
H_5C_2 J N N C_2H_5

Xenocyanin[2] hat die Formel

$$H_5C_2-N\langle\ \rangle=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-\langle\ \rangle N\langle^{C_2H_5}_{J}$$

und ein Maximum bei 9400 Å.

Anhangsweise sei bemerkt, daß Pyridinfarbstoffe[3] bis jetzt ohne Bedeutung sind, ebenso solche aus Acridin- und Acenaphthpyridinderivaten[4], endlich solche aus Chinazolin[5].

3. Indoleninfarbstoffe. Ein Farbstoff mit n = 0 ist das Indoleningelb[6] (I), das aus der Methylenbase des Trimethylen-indoleniummethylates mit salpetriger Säure entsteht, wobei als Zwischenprodukt ein

(I) $(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$ —CH N N H_3C J CH_3

(II) $(CH_3)_2$ N C H N—OH Ac CH_3

1-3-3-Trimethyl-2-formoxim-indoleniumsalz (II) isoliert werden konnte. Das nächst höhere Homologe n = 1 ist das Indoleninrot, das 1-3-3-1'-3'-3'-Hexamethyl-indocarbocyaninjodid (III), welches unter dem Namen Astraphloxin FF, ein Chlorderivat als Astraviolett B (I.G.) im Handel ist und auf Baumwolle leuchtend rote, den Triphenylmethanfarbstoffen ähnliche Töne färbt. Zur Darstellung solcher Farbstoffe ist auch Forminoäthyläther-chlorhydrat[7] (IV) in Vorschlag gebracht

$(CH_3)_2$ (III) $(CH_3)_2$ —CH=CH—CH= N N H_3C Cl CH_3

(IV) $CH\langle^{NH \cdot HCl}_{O-C_2H_5}$

---

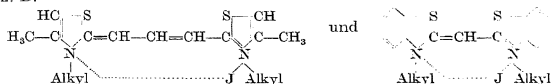
[1] E. P. 354826 (Ilford Ltd) Chem. Zbl. **1932 I**, 330. — Fisher, Hamer: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 189. — [2] Brooker, Hamer, Mees: Phot. Ind. **31**, 149, 1102 (1933). — Fuchs: Chem.-Ztg **57**, 853 (1933). — Dieterle, Dürr, Zeh: Z. wiss. Phot. **32**, 145, 199 (1933) [zusammenfassende Abhandlung]. — [3] Rosenhauer, Barlet: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2724 (1929). — Hamer, Kelly: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 777. — [4] Hamer: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 995. — [5] Hamer, Heilbron, Reade, Walls: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 251. — [6] W. König: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 685 (1924). — DRP. 459616 Frdl. **16**, 864 (dort eine nicht mehr zutreffende Formel). — Kuhn, Winterstein, Balser: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3176 (1930). — [7] Schwz. P. 138593 (Ciba) Chem. Zbl. **1930 II**, 1615. — E. P. 334706 (Ciba) Chem. Zbl. **1931 II**, 1200.

worden. Endlich sind auch solche Farbstoffe[1] mit n = 2 und n = 3 beschrieben worden, welche grünstichig blaue Töne geben. Die Bedeutung der ganzen Gruppe liegt also nicht nur auf dem Gebiete der optischen Sensibilisatoren, sondern auch auf färberischem Gebiete.

Wie die Pyridinfarbstoffe zu den Chinolinfarbstoffen im Verhältnis niederer Homologen stehen, so würden zu den Indoleninfarbstoffen Pyrrolfarbstoffe einzureihen sein. Solche sind in den Blut- und Blattfarbstoffen in allerdings ringförmiger Bindung vorhanden, diese werden im zweiten Band eingehend besprochen, auch ihre Bedeutung liegt auf photochemischem Gebiete.

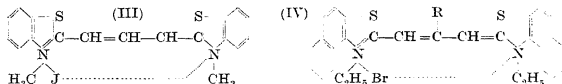
H_2C—S (I)
H_2C C—CH_3
N

4. Thiazolfarbstoffe. Farbstoffe dieser Art wurden aus Thiazolverbindungen[2], aus Thiazolinen (I) und Benzthiazolen erhalten, z. B.

HC—S S—CH
H_3C—C C=CH—CH=CH—C C—CH_3 und S S C=CH—C
N N N N
Alkyl J Alkyl Alkyl J Alkyl

und zwar für n = 0 Thioisocyanine und Thiocyanine, zum Teil in Übertragung der Indoleningelb-reaktion mit salpetriger Säure, neuerdings auch durch die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Thiazolone (II) in einer sehr merkwürdigen Reaktion[3]. Für n = 1 ist die Bildung von Thiocarbocyaninen zu erwarten, zu denen der Thiazolpurpur (III) zählt. Wertvolle Sensibilisatoren werden aus Abkömmlingen des Naphthothiazol[4] erhalten, z. B. bei n = 1 mit Orthoestern von Carbonsäuren (IV), wo R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl mit mehr als einem Kohlenstoffatom ist, Farbstoffe, die eine Farbenempfindlichkeit zwischen

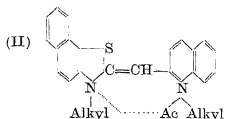
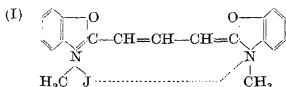
(II) S
C=O
N
Alkyl

S (III) S
C—CH=CH—CH—C
N N
H_3C J CH_3

(IV) S R S
C—CH=C—CH=C
N N
C_2H_5 Br C_2H_5

[1] E. P. 353889 (I.C.I.) Chem. Zbl. **1931 II**, 3669. — DRP. 499967 (I.G.) Chem. Zbl. **1930 II**, 2061; dagegen im F. P. 739813 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 I**, 3035 Farbstoffe der Konstitution (A) als Rotsensibilisatoren. — F. P. 742930 (I.G.) Anthracenderivate usw. Chem. Zbl. **1933 I**, 4092. — [2] Fisher, Hamer: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 2502. — F. P. 718471 (Kodak Pathé) Chem. Zbl. **1932 I**, 2415. — A. P. 1846302 (Eastman Kodak Co) Chem. Zbl. **1932 I**, 2802. — [3] König, Kleist, Götze: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1664 (1931). — [4] F. P. 689246 (Kodak-Pathé) Chem. Zbl. **1930 II**, 3891. — F. P. 712995 (Kodak-Pathé) Chem. Zbl. **1932 I**, 172. — Sedlaczek: Phot. Ind. **30**, 413 (1932). — E. P. 369236 (Ilford Ltd) Chem. Zbl. **1932 II**, 1375 (Aufbau mit Hilfe von Carbonsäuren). — E. P. 380140, 378870 (Kodak), vgl. auch F. P. 729097, 99 Chem. Zbl. **1933 I**, 1722ff. — F. P. 713047 (Kodak) Chem. Zbl. **1933 I**, 2207. — F. P. 738121 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 I**, 2207. — F. P. 740533 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 I**, 3035. — F. P. 734200 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 I**, 363.

(A)
R R
N N
R R
R R
R A R
R
CH=C—CH
N N
X R R

5200 und 6900 Å verleihen, ferner aus Benzthiazolen für n = 2 mit β-Äthoxymethyl-acroleinacetal[1]. Auch für n = 3 finden sich Beispiele in der Literatur[2].

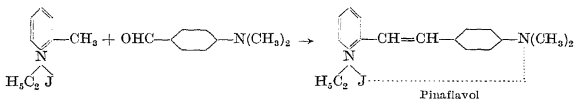
Erwähnt sei noch das Oxazolgelb als Vertreter der Oxazolfarbstoffe (I). Neuerdings sind auch hier Sensibilisatoren, z. B. 2-2'-Dialkyloxocarbocyaninchlorid[3] bekannt geworden. Ferner sind Selenazolfarbstoffe[4] hergestellt worden. Es lassen sich natürlich auch gemischte Farbstoffe in beliebiger Anzahl aufbauen[5], von denen ein Vertreter angeführt sei (II).

(I) O ... C—CH=CH—CH=C ... O; N, N; H_3C J ··· CH_3

(II) S ... C=CH— ...; N, N; Alkyl ··· Ac Alkyl

5. *Styrylfarbstoffe.* Zu solchen Verbindungen führt die Umsetzung von z. B. 2- oder 4-methylsubstituierten Pyridinderivaten (u.a. beliebigen Heterocyclern) mit o- oder p-Dimethylamino-benzaldehyd[6], z. B.:

$$\text{—}CH_3 + OHC\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 \rightarrow \text{—}CH{=}CH\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2$$

(N, H_5C_2 J) → (N, H_5C_2 J)

Pinaflavol

wobei die Gegenwart von Piperidin notwendig ist. Der Reaktionsmechanismus ist ebenfalls mit Hilfe einer Methylenbase zu deuten:

$$\text{—}CH_3 + C_5H_{11}N \rightarrow {=}CH_2 + C_5H_{11}N \cdot HJ;$$

(N, H_5C_2 J) (N, C_2H_5)

$$ {=}CH_2 + OHC\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 \rightarrow $$

(N, C_2H_5)

$$ {=}C{=}CH\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 + C_5H_{11}N \cdot HJ \rightarrow $$

(N, C_2H_5)

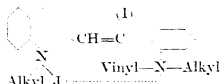
$$\text{—}CH{=}CH\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 + C_5H_{11}N$$

(N, H_5C_2 J)

[1] E. P. 394537 (I. G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 2089. — [2] E. P. 351155 (Ilford Ltd) Chem Zbl. **1931 II**, 2791. — Fisher, Hamer: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 189.— [3] DRP. Anm. J. 44209 (Ilford Ltd). — [4] F. P. 741572 (Kodak-Pathé) Chem. Zbl. **1933 II**, 3800. — E. P. 392410 (Kodak) Chem. Zbl. **1933 II**, 1933. — F. P. 42245 (I. G.) Z. z. 730966 Chem. Zbl. **1933 II**, 1960. — F. P. 42256 (I.G.) Z. z. 734200 Chem. Zbl. **1933 II**, 1960. — [5] F. P. 713486 (Kodak-Pathé) Chem. Zbl. **1932 I**, 172. — E. P. 370388 (Ilford Ltd) Chem. Zbl. **1932 II** 1528. — E. P. 355693 (I.C.I.) Chem. Zbl. **1931 II**, 3273 (dort basische blaue Farbstoffe für tannierte Baumwolle). — F. P. 729617, 729634 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 1874/5. — E. P. 385320 (Kodak) Chem. Zbl. **1933 I**, 2469. — [6] Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit p-Aminodimethylanilin führt zu dem Azomethinfarbstoff Rubifuscin

$$(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH{=}N\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2$$

Die Farbstoffe, welche so entstehen, unterscheiden sich nur wenig von z. B. der Gruppe der Isocyanine, indem die Stellung des Stickstoffes im Molekül eine andere ist und bei den Isocyaninen durch eine Vinylgruppe Ringschluß eingetreten ist (I).

(I) $-CH=C$ Vinyl—N—Alkyl; N, Alkyl J

Pinaflavol ist der erste Grünsensibilisator gewesen. Pantochrom (Lumière) ist das Kondensationsprodukt von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit 6-Dimethylamino-chinaldinjodäthylat. Die Einführung einer Nitrogruppe in die 3-Stellung des Benzolkerns an Stelle der in 4-Stellung stehenden Dimethylaminogruppe führt zu dem Pinakryptol, einem Desensibilisator. Pinakryptolgelb (I.G.) ist das 6-Äthoxyderivat (Substitution im Chinaldinkern). Es scheint, daß die jetzt im Handel befindlichen Farbstoffe durch nahestehende Produkte ersetzt sind.

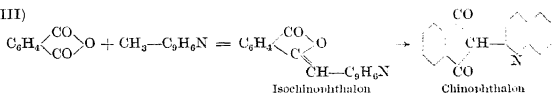
Anhang: Chinolinfarbstoffe für färberische Zwecke.

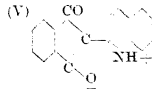
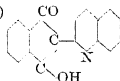
Chinolingelb. Durch Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Chinaldin (II) bei Gegenwart von Chlorzink entsteht das Chinophthalon. Eibner fand, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft (III). Nach Kuhn[1] müßte eine Verbindung wie Chinophthalon farblos sein, er ver-

(II) $-CH_3$, N

(III)

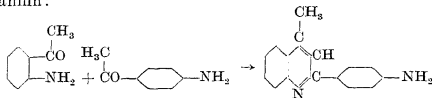
$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + CH_3{-}C_9H_6N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C}\rangle O \;(=CH{-}C_9H_6N) \rightarrow \text{Chinophthalon}$$

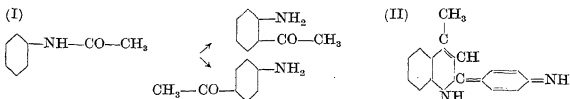
Isochinophthalon Chinophthalon

wirft die naheliegende Annahme, ihm Enolkonstitution zuzubilligen (IV), weil bei der Methylierung ein Produkt entsteht, bei welchem sich keine Methoxygruppe nachweisen läßt. Daraus folgert er, daß die Methylgruppe am Stickstoff steht und er formuliert das Chinolingelb daher als Betain (V).

(IV) CO, C—, N, C—OH (V) CO, C—, NH+, C—O−

Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wird das Chinophthalon in eine Sulfosäure (Gemisch von Mono- und Disulfosäure) übergeführt, welche Wolle hervorragend schön grünstichig gelb, aber lichtunecht anfärbt (Chinolingelb wasserlöslich). Chinolingelb spritlöslich ist die alkohol-lösliche Base. Chinolingelb KT (By) ist das lichtechteste Derivat aus 6-Chlorchinolin.

Flavanilin. Erhitzt man Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270°, so entsteht dieser Farbstoff, dessen Sulfosäure grünstichig gelbe Färbungen auf Wolle erzeugt. Die Konstitution ergibt sich aus der von

[1] Kuhn: Naturwiss. **20**, 618 (1932).

O. Fischer ausgeführten Kondensation von o- und p-Amino-acetophenon zu Flavanilin:

Es muß danach angenommen werden, daß Acetanilid unter dem Einfluß von Chlorzink in diese beiden Basen übergeht (I). Die Formel

(I) (II)

erklärt die Farbigkeit der Verbindung nicht, vielleicht kann sie folgendermaßen abgeändert werden (II). Flavanilin S ist die Sulfosäure. Eine Bedeutung kommt dem Farbstoff nicht zu.

Acridinfarbstoffe.

Die Acridinderivate sind infolge weiterer Angliederung eines Benzolkernes tieferfarbig als die des Chinolins, und die Bedeutung der Farbstoffe ist daher größer.

(III) und

Für die Konstitution[1] des Acridins stehen uns zwei Formelbilder zur Verfügung (III).

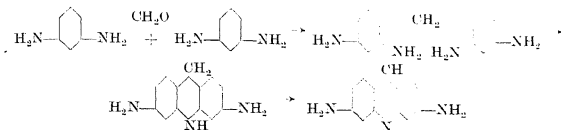
Eine absolut sichere Wahl zwischen der Annahme der Brückenbindung und der o-chinoiden Bindung zu treffen, ist nicht möglich. Immerhin dürfte wegen der Ähnlichkeit mit Anthracen und den Phenazinen die o-chinoide Formel sehr in Betracht zu ziehen sein, zumal auch hier Metalladditionen wie beim Anthracen an die doppelte Bindung möglich sind. Bemerkenswert ist die starke Fluorescenz aller Acridinderivate. Das Acridin selbst, welches sich im Steinkohlenteer findet, wird zu Farbstoffsynthesen nicht benutzt. Von Interesse sind nur Aminoverbindungen[2].

Man stellt solche Acridinabkömmlinge vornehmlich durch Kondensation von Aldehyden mit zwei Molekülen eines m-Diamins in Gegenwart von Mineralsäuren dar. Dabei tritt der Aldehydrest in p-Stellung zur einen und o-Stellung zur anderen Aminogruppe. Beim Erhitzen spalten die so erhaltenen Diphenylmethan-derivate Ammoniak ab und gehen in Dihydro-acridine über, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können, z. B.:

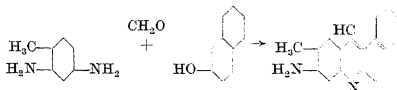
---

[1] Über die Konstitution der Acridinfarbstoffe vgl. Kehrmann: Liebigs Ann. **414**, 181 (1917), wo die o-chinoide Formel bevorzugt wird. — [2] Die vom Acridon sich ableitenden Farbstoffe werden, da sie gleichzeitig Antrachinonabkömmlinge sind, dort behandelt.

H_2N—⬡—NH_2 + CH_2O + H_2N—⬡—NH_2 → H_2N— CH_2 NH_2 H_2N —NH_2 →

H_2N— CH_2 NH —NH_2 → H_2N— CH N —NH_2

Verwendet man dagegen Benzaldehyd, so gelangt man zu Phenylacridinen.

Monamino-acridine entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf z. B. m-Diamine und 2-Naphthol bzw. Aminen mit besetzter p-Stellung:

H_3C—, H_2N—⬡—NH_2 + CH_2O + HO— → H_3C—, H_2N— HC N

Die färberische Bedeutung der basischen Acridinfarbstoffe beruht auf ihrer Verwendung in der Lederfärberei. Hinderlich ist ihre Schwerlöslichkeit, welcher man durch Überführung in quaternäre Ammoniumverbindungen oder Alkylierung der Aminogruppen abgeholfen hat [Brillantphosphine (G), Aurophosphine (A), Coriphosphine (By)].

Einzelne Farbstoffe. Das 3-6-Diaminoacridin wird durch Reduktion der Verbindung (I) und Erhitzen des Reduktionsproduktes oder aus m-Phenylendiamin, Glycerin und Oxalsäure durch Erhitzen mit Zinkchlorid gewonnen, es ist alkaliunecht, besitzt aber schon schwache Wirkung gegen Trypanosomen.

(I) H_2N— NO_2 CH_2 NO_2 —NH_2

Acridingelb (L) (II) entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd oder Ameisensäure auf m-Toluylendiamin.

Aurazin (By) ist das ameisensaure Salz (Ersatz für Auramin), 3-6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid ist das Trypaflavin (III) (Antisepticum und Heilmittel gegen Schlafkrankheit). Die Wirkung ist durch die N-Alkylierung gegenüber 3-6-Diaminoacridin stark gesteigert.

(II) H_3C—, H_2N— CH N —CH_3, —NH_2

(III) H_2N— CH N (Cl CH_3) —NH_2

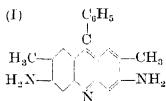
Ein weiterer, Heilzwecken dienender Farbstoff ist das 2-Äthoxy-6-9-diamino-acridin (M) (IV), welches unter dem Namen „Rivanol“ im Handel ist.

(IV) C_2H_5O— C(NH_2) N —NH_2

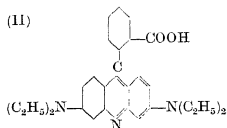
Acridinorange NO (L), Euchrysin 3 R (B) oder Rhodulinorange N (By) (V) ist aus m-Amino-dimethylanilin gewonnen worden.

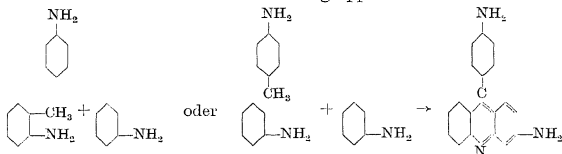
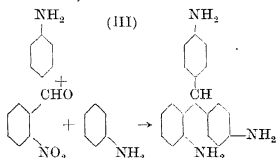
(V) $(CH_3)_2N$— CH N —$N(CH_3)_2$

Die Lichtechtheit ist gering, wie auch die des Benzoflavins (I), welches aus m-Toluylendiamin durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht.

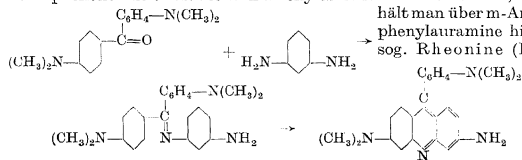
(I) [Strukturformel: C_6H_5–C, H_3C, CH_3, H_2N, NH_2, N]

Ähnlich ist Acridinorange R (L).

Verwendet man Phthalsäure-anhydrid statt Benzaldehyd, so erhält man Flaveosin (II), welches ein Gegenstück zu dem Rhodamin ist.

Chrysanilin, Canelle OF (B), Vitolingelb 5 G oder Phosphin ist der älteste Acridinfarbstoff, welcher bei der Fuchsindarstellung als Nebenprodukt entsteht und dort als Nitrat aus den Mutterlaugen abgeschieden wird. Bei der Fuchsindarstellung sind o-Toluidin, p-Toluidin und Anilin vorhanden. Das o-Toluidin oder p-Toluidin kondensiert sich mit 2 Molekülen Anilin zu Chrysanilin unter Beteiligung der Aminogruppe:

(II) [Strukturformel: COOH, C, $(C_2H_5)_2N$, $N(C_2H_5)_2$, N]

[Reaktionsschema: NH_2; CH_3 + NH_2 oder NH_2, CH_3, NH_2 + NH_2 → NH_2, C, NH_2, N]

Daß bei dem Vorgang das o-Toluidin die Methangruppe liefern kann, ist aus der Synthese vermittels o-Nitrobenzaldehyd und Anilin zu schließen, wobei ein 2-Nitro-4'-4''-diamino-triphenylmethan entsteht, das durch Reduktion in 2-4'-4''-Triamino-triphenylmethan (III) übergeht, welches in Chrysanilin verwandelt werden kann.

[Reaktionsschema: NH_2 + CHO, NO_2 + NH_2 → (III) NH_2, CH, NH_2, NH_2]

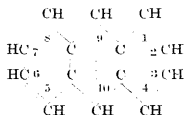
Wahrscheinlich nimmt in der Fuchsinschmelze aber auch das zweite den Methankohlenstoff nicht liefernde Toluidinmolekül an Stelle von 1 Mol Anilin unter Umständen an der Reaktion teil, so daß ein Gemisch homologer Basen entsteht. Der Farbton ist orangegelb. Verschmilzt man endlich tetraalkylierte Diaminobenzophenone mit salzsaurem m-Phenylendiamin und Chlorzink, so erhält man über m-Aminophenylauramine hinweg sog. Rheonine (B):

[Reaktionsschema: C_6H_4—$N(CH_3)_2$, C=O, $(CH_3)_2N$ + H_2N—NH_2 → C_6H_4—$N(CH_3)_2$, C, N, $(CH_3)_2N$, NH_2 → C_6H_4—$N(CH_3)_2$, C, $(CH_3)_2N$, NH_2, N]

Anthrachinonfarbstoffe.

Allgemeines.

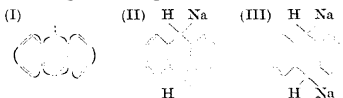
Diesen Farbstoffen, welche zu den wichtigsten des ganzen Gebietes gehören, liegt das Anthracen $C_{14}H_{10}$ zugrunde. Bildungsweisen und Umsetzungen wiesen ursprünglich auf folgende Konstitution hin:

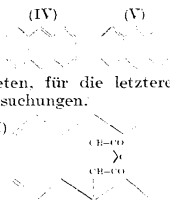
CH CH CH
HC 7 8 C 9 C 1 2 CH
HC 6 5 C 10 C 4 3 CH
CH CH CH

Man bezeichnet die Stellungen 1-4-5-8 auch als α-Stellungen, die Stellungen 2-3-6-7 als β-Stellungen, die Stellungen 9-10 als meso-(ms) oder seltner auch als γ-Stellungen. Die Aufteilung der doppelten Bindungen führt zu zwei Benzolkernen und der oben angedeuteten Brückenbindung im mittleren Kern, damit ist aber die große Reaktionsfähigkeit der ms-Stellungen nur ungenügend erklärt.

Thieles[1] Vorstellungen über die Partialvalenzen lassen in den ms-Stellungen Restaffinitäten (I) erkennen, ohne daß die Annahme der Parabrücke nötig erscheint.

W. Schlenk[2] hat ferner gezeigt, daß Anthracen unter Luftabschluß in Ätherlösung Natriummetall anzulagern vermag, wobei unter zwischenzeitlicher vermutlicher Bildung der Verbindung (II) eine Verbindung der Formel (III) entsteht.

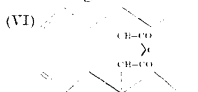
(I) (II) H Na (III) H Na

H H Na

Da eine derartig schonende Behandlung kaum imstande ist, eine Brückenbindung zu sprengen, so ist diese Beobachtung entweder mit Hilfe der Thieleschen Vorstellung zu erklären oder spricht zugunsten einer Anthracenformel mit einem chinoiden Kern (Armstrong)[3] (IV), oder wohl besser einer solchen mit einem einheitlichen System von sieben untereinander konjugierten Doppelbindungen (V).

(IV) (V)

Für die erstere Formel ist Scholl[4] eingetreten, für die letztere v. Auwers[5] auf Grund spektrochemischer Untersuchungen.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein zweier Paare konjugierter Doppelbindungen ist von Diels und Alder[6] durch die Untersuchung der Additionsfähigkeit des Anthracens an z. B. Maleinsäureanhydrid (VI)

(VI) CH–CO >O CH–CO

---

[1] Thiele: Liebigs Ann. **306**, 141 (1899). — [2] Schlenk, Appenrodt, Michael, Thal: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 473 (1914). — [3] Armstrong: Proc. chem. Soc. Lond. **6**, 101 (1890). — [4] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2312 (1908). — [5] v. Auwers: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 941 (1920). — v. Auwers, Kroll-pfeiffer: Liebigs Ann. **430**, 254 (1923). — Vgl. Kehrmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3348 (1894). — Hinsberg: Liebigs Ann. **319**, 282 (1911). — Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2800 (1905). — K. H. Meyer: Liebigs Ann. **379**, 37 (1911). — K. H. Meyer, Sander: Liebigs Ann. **396**, 133 (1913). — K. H. Meyer, Zahn: Liebigs Ann. **396**, 152 (1913). — [6] Diels, Alder: Liebigs Ann. **486**, 191 (1931) — Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2116 (1931).

erbracht worden. Clar[1] nimmt auf Grund eingehender Betrachtung an, daß unter den Zustandsformen des Anthracens auch diejenige eines Diyls sei. So scheint es nicht möglich, mit einer einzigen Formel alle Eigenschaften des Anthracens zu erklären[2].

Zur Gewinnung von Anthracen kommt sein Vorkommen in den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers in Betracht. Man preßt zu diesem Zwecke die Fraktion 270—400° scharf ab, und behandelt den Preßrückstand mit Lösungsmitteln wie Lösungsbenzol, Pyridin oder Aceton u. a., um Beimengungen (Carbazol und auch Phenanthren) herauszulösen oder entfernt die Beimengungen durch Überführung in andere Verbindungen, deren Trennung von Anthracen leichter ist; z. B. kann Carbazol als Kaliumsalz abgeschieden werden.

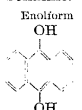
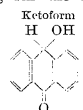
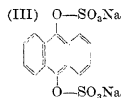
Das so gereinigte Anthracen ist mindestens 80—90% und findet in diesem Zustande zur Anthrachinondarstellung Verwendung.

(I) O … O

Anthrachinon. Das Anthracen ist der Oxydation leicht zugänglich. Die wichtigste Verbindung, welche man dabei erhält, ist das Anthrachinon (I), bei welchem an Stelle der zwei Wasserstoffatome des Anthracens in Mesostellung je 1 Sauerstoffatom unter Änderung der Bindungsverhältnisse tritt. Die Zwischenstufen, welche bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon denkbar, sind fast alle bekannt. Wichtig für die Farbstoffchemie sind von ihnen das Anthrahydrochinon[3] (II), welches aus Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkali, einfacher mit Hydrosulfit und Alkali entsteht. Verbindungen solcher Konstitution sind in den Reduktionsprodukten der Anthrachinonküpenfarbstoffe enthalten. Ferner lassen sich Salze der Ester dieser Verbindungen mit z. B. Schwefelsäure (Indigosole) darstellen, welche für Färbe- und Druckzwecke weitgehende Verwendung finden[4]. Das vom Anthrahydrochinon selbst sich ableitende Derivat hat die Formel (III) und entsteht z. B. durch Reduktion von Anthrachinon in Pyridinlösung mit Metallen (Cu oder Zn) bei Gegenwart von Chlorsulfonsäure[5] und Verwandlung des Pyridinsalzes in das Natriumsalz.

(II) Enolform: OH … OH, Anthrahydrochinon — oder — Ketoform: H OH … O, Oxyanthranol

(III) O—SO_3Na … O—SO_3Na (IV) H … OH (V) H H … O

Das Anthranol (Enolform) (IV) oder Anthron (V) (Ketoform) und seine Abkömmlinge werden aus Anthrachinon und seinen Substitutionsprodukten durch

[1] Clar, John: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930). — Clar: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1676, 2194 (1931). — [2] Vgl. hierzu die Ansicht Willstätters über die Naphthalinformel: Willstätter, King: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 527 (1913). — Willstätter, Seitz: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1407 (1923). — [3] Reduktionsprodukte des Anthrachinons, vgl. z. B. K. H. Meyer: Liebigs Ann. **379**, 37 (1910). — [4] Näheres über die Indigosole im Abschnitt „Indigoide Farbstoffe". — [5] DRP. 473471 (I.G.) Frdl. **16**, 1200.

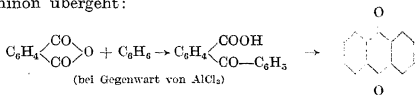
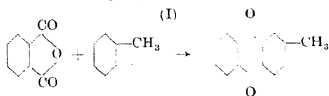
Reduktion mit Zinn und Salzsäure, mit Metallpulver in Schwefelsäurelösung oder auf katalytischem Wege erhalten. Anthranol ist wichtiges, aber wohl kaum isoliertes Zwischenprodukt bei der Benzanthrondarstellung und kann auch zur Gewinnung von Küpenfarbstoffen Verwendung finden[1].

Das Anthrachinon kennzeichnet sich nach seiner Bildung aus dem Anthracen als Chinon. Es wurde zuerst von Laurent im Jahre 1840 beim Behandeln von Anthracen mit Salpetersäure gewonnen. Die allgemein gebräuchliche Darstellung ist von Fritzsche sowie von Graebe und Liebermann angegeben worden und besteht in der Oxydation des Anthracens mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Die Chromsäure kann aus dem entstandenen Chromisulfat elektrolytisch wiedergewonnen werden, vielfach wird auch das Chromisulfat an die Chromlederfabriken verkauft. Das Anthrachinon wird durch Umkrystallisieren oder durch Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

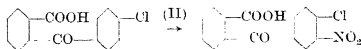
Wohl[2] zeigte 1916, daß die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon durch Luftsauerstoff auf katalytischem Wege z. B. mit Hilfe von Vanadinoxyd gelingt. Die Ausbeute soll etwa 81% betragen[3]. Nach diesem Verfahren wird wohl heute ein Teil des Anthrachinons dargestellt.

Synthetisch läßt sich aus Phthalsäure-anhydrid und Benzol die o-Benzoyl-benzoesäure gewinnen, welche unter Wasserabspaltung in Anthrachinon übergeht:

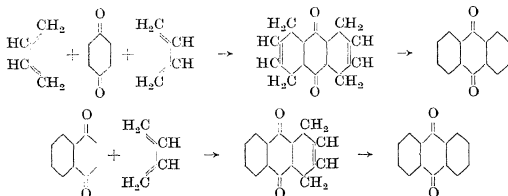
$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4{<}{COOH \atop CO{-}C_6H_5} \rightarrow \text{(Anthrachinon: O, O)}$$

(bei Gegenwart von $AlCl_3$)

Technische Bedeutung hat das Verfahren in Amerika erlangt, wo die Beobachtung gemacht wurde, daß Teer, aus welchem das Anthracenöl entfernt ist, zum Straßenbau nur schlecht geeignet ist. Die technische Durchbildung des Verfahrens scheint sehr weit gediehen, sie setzt billiges Phthalsäureanhydrid voraus, welches durch die katalytische Oxydation des Naphthalin zu Phthalsäure (s. unter Indigo) zur Verfügung steht. Das Verfahren findet ferner Anwendung für die Darstellung von β-Methylanthrachinon (I), ferner für Chinizarin und Anthragallol, ebenso ist die Verwendung substituierter (chlorierter) Phthalsäuren von Wert; da sich Substituenten in Benzoylbenzoesäuren leicht einführen lassen, z. B. (II), so ist auf

(I): CO, O, CO + $-CH_3$ → O, $-CH_3$, O

(II): $-COOH$, $-CO-$, $-Cl$ → $-COOH$, CO, $-Cl$, $-NO_2$

---

[1] Z. B. Algolblau 3 GN aus 1-Oxyanthranol, DRP. 242053 (M) Frdl. **10**. 532, und Farbstoffe aus Anthron und Glyoxal, DRP. 453768 (I.G.) Frdl. **16**, 1283. — [2] DRP. 347610 vom 23. 6. 1916 und Zusatz 349089, Frdl. **14**, 836ff. Vgl. auch A. P. 1417367 vom 7. 6. 1917 (Conover u. Gibbs), Chem. Zbl. **1923 II**, 1029. — [3] Senseman u. Nelson: Ind. and Engin Chem. **15**, 521 (1923).

diesem Wege die bequeme Darstellung zahlreicher einfacher Anthrachinonverbindungen durchführbar.

Eine weitere allgemeine Methode[1], die aber wohl noch keine technische Anwendung gefunden hat, besteht in der Anlagerung von Butadien und seinen Homologen an Benzo- oder Naphthochinon und führt über hydrierte Produkte zu Anthrachinon und substituierten Abkömmlingen:

Abkömmlinge des Anthrachinons. Das Anthrachinon läßt sich in der verschiedensten Weise der Substitution unterwerfen. Wendet man die Gesetze der Substitution an, so ist zu berücksichtigen, daß im Anthrachinon zwei Benzolkerne vorhanden sind, in welchen je zwei o-ständige Wasserstoffatome durch zwei negative Gruppen — die Carbonylreste —, und zwar durch je ein und dieselben, substituiert sind. Diese beiden Carbonylgruppen würden daher die Substituenten gleichmäßig in die α- und β-Stellung lenken können, wie auch Phthalsäure bei Nitrierung und Sulfierung Gemische von 3- und 4-Derivaten liefert.

Die Bevorzugung einer Stellung war daher nicht vorauszusehen. Die Erfahrung lehrt, daß die Nitrogruppe in die α-Stellung tritt, die Sulfogruppe überwiegend in die β-Stellung. Die Gegenwart von geringen Mengen Quecksilbersulfat[2] bei der Sulfurierung bewirkt jedoch Substitution in α-Stellung, es entsteht also α-Sulfosäure.

Saure Substituenten in α-Stellung zeigen im allgemeinen eine hohe Beweglichkeit, hervorgerufen durch die in o-Stellung zu ihnen stehende Carbonylgruppe. Ihr Ersatz durch die Aminogruppe, durch alkylierte Aminreste, Alkoxylgruppen und auch Chlor und Brom gelingt leicht. Bei β-Derivaten ist diese Austauschbarkeit schwierig, oft nur unter Druck oder gar nicht ausführbar. Daß sie überhaupt gelingt, ist wohl

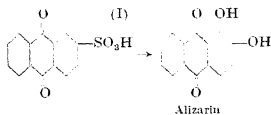
[1] Diels u. Alder: Liebigs Ann. **460**, 98 (1928). — Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2337 (1929). — DRP. 494433, 496393 (I. G.) Frdl. **16**, 1201ff. u. a. m. —

[2] Zur Sulfurierung in Gegenwart von Quecksilbersulfat vgl. DRP. 149801 vom 28. 12. 1902 (By) Frdl. **7**, 194. — Iljinski: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4194 (1903). — R. E. Schmidt: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 66 (1904). — Dünschmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 331 (1904). — R. E. Schmidt hat die katalytische Wirkung des Hg dadurch aufgefunden, daß bei der Verwendung Hg-haltiger Schwefelsäure aus einem neuen spanischen Pyritvorkommen im Alizarinbetriebe (Darstellung von Anthrachinon-2-sulfosäure) Störungen auftraten. Zur Geschichte vgl. auch Houben: Das Anthracen und die Anthrachinone, S. 294. Leipzig 1929. — R. E. Schmidt hat die α-Sulfurierung zuerst beschrieben und ihre Bedeutung erkannt.

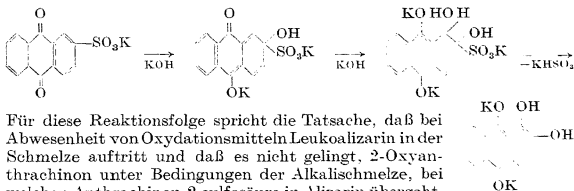
der in p-Stellung zum β-Substituenten stehenden Carbonylgruppe zu danken, so daß hier ähnliche Abstufungen vorliegen, wie etwa bei o- und p-Chlor-nitrobenzol in der Beweglichkeit des Chlors.

So baut sich im wesentlichen die ganze Chemie der Anthrachinonzwischenprodukte auf die α- und β-ständige Sulfurierung auf, zumal die Nitrierung nicht leicht bei der Bildung von α-Mononitro-anthrachinon festzuhalten und die unmittelbare Halogenierung von Anthrachinon und Derivaten — von Sonderfällen abgesehen — nur bei den Aminoderivaten leicht ausführbar ist. Die Einführung von Halogen beruht auf der Beobachtung, daß Anthrachinonsulfosäuren bei der Behandlung mit Natriumchlorat und Salzsäure unter Austausch der Sulfogruppe in Chloranthrachinone übergehen.

Bei Benzolderivaten wird die Sulfogruppe leicht in der Kalischmelze durch die Hydroxylgruppe ersetzt, in der Anthrachinonreihe ist diese Reaktion nicht allgemein anwendbar. Ein glatter Austausch der Sulfogruppen gegen die Hydroxylgruppe findet bei Verwendung von Kalkmilch oder Barytlauge unter Druck statt. Beim Verschmelzen von Anthrachinon-1-sulfosäuren mit Kali beobachtet man aber eine weitgehende Aufspaltung zu Benzoesäure bzw. ihren Derivaten, und die Ausbeute an Oxyanthrachinonverbindungen ist sehr gering. Auch bei Anthrachinon-2-sulfosäuren treten neben dem Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl andere Reaktionen ein, so wird bei solchen mit freier benachbarter α-Stellung eine weitere Hydroxylgruppe in diese Stellung eingeführt, z. B. (I).

(I) O, —SO_3H, O → O OH, —OH, O

Alizarin

Man kann für diese wichtige Reaktion etwa den folgenden Verlauf[1] annehmen:

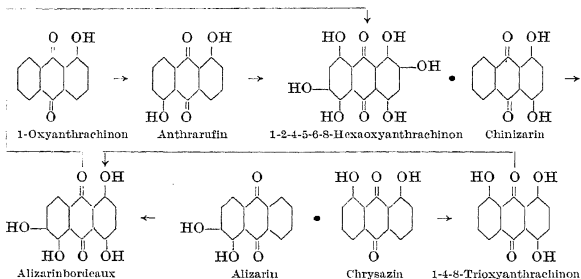
O, —SO_3K, O $\xrightarrow[\text{KOH}]{}$ O, OH, SO_3K, OK $\xrightarrow[\text{KOH}]{}$ KO HO H, OH, SO_3K, OK $\xrightarrow[-\text{KHSO}_3]{}$ KO OH, —OH, OK

Für diese Reaktionsfolge spricht die Tatsache, daß bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln Leukoalizarin in der Schmelze auftritt und daß es nicht gelingt, 2-Oxyanthrachinon unter Bedingungen der Alkalischmelze, bei welchen Anthrachinon-2-sulfosäure in Alizarin übergeht, in solches zu verwandeln (unveröffentlichte Beobachtung von R. E. Schmidt). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Anthrachinon-2-6-disulfosäure, wo die Reaktion bei der Bildung von 1-2-6-Trioxyanthrachinon stehenbleibt. Interessant ist, daß 1-Oxy-anthrachinon-3-7-disulfosäure mit 35proz. Natronlauge bei 105° bei Luftzutritt Alizarin-3-7-disulfosäure liefert, bei Luftabschluß äquivalente Mengen der letzteren und der Leukoverbindung von 1-Oxyanthrachinon-3-7-disulfosäure (unveröffentlichte Beobachtung von R. E. Schmidt).

[1] Vgl. auch Schwenk: Chem.-Ztg 52, 45, 62 (1928).

Weitere Hydroxylgruppen lassen sich in Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in 1-Stellung besitzen, durch Erwärmen mit anhydridhaltiger Schwefelsäure (Bohn 1888, R. E. Schmidt 1889[1]) oder durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (de Lalande[2]) einführen. Bohn kam zu solchen Beobachtungen durch die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Schwefelsäure auf Alizarinblau (s. dort), Schmidt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alizarin. Ferner läßt sich der Eintritt von Hydroxylgruppen auch mit konzentrierter Schwefelsäure bei 180—250° durchführen, wenn Quecksilber oder Selen[3] als Katalysator zugegen ist.

Über den Verlauf der Bohn-Schmidtschen Reaktion ist zu sagen, daß als Endstufe der Hydroxylierung stets 1-2-4-5-6-8-Hexa-oxyanthrachinon erhalten wird. Hierbei sind Zwischenstufen faßbar, weil die Reaktion mit unterschiedlicher Zeitdauer von Stufe zu Stufe läuft. Folgende Beispiele zeigen den Gang:

1-Oxyanthrachinon → Anthrarufin → 1-2-4-5-6-8-Hexaoxyanthrachinon • Chinizarin →

Alizarinbordeaux ← Alizarin • Chrysazin → 1-4-8-Trioxyanthrachinon

Um die Aufklärung der Reaktion hat sich R. E. Schmidt mit Stein und Bamberger[4] verdient gemacht. Sie nehmen die Bildung von nur in Oleum beständigen Pseudoformen[5] der 1-Oxyanthrachinone an, z. B. (I), aus welchen sich sog. Peridisulfate von Leukoverbindungen, welche isoliert wurden, bilden; vielleicht könnte man folgende Reaktion annehmen:

(I)

---

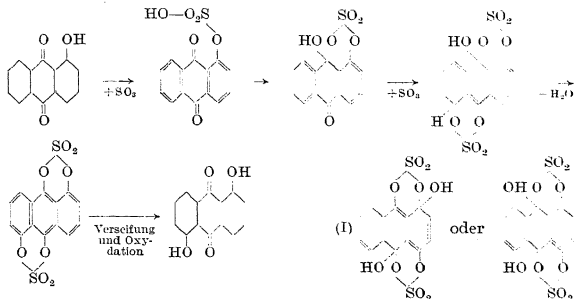
[1] Vgl. auch Graebe: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3739 (1890). — Graebe, Philips: Liebigs Ann. **276**, 21 (1893). — R. E. Schmidt, Gattermann: J. prakt. Chem. (2) **44**, 103 (1891). — [2] de Lalande: C. r. Acad. Sci. Paris **79**, 669 (1874). — [3] R. E. Schmidt: Z. angew. Chem. **41**, 44 (1928). — [4] R. E. Schmidt: Vortrag „Über den Mechanismus bei der Hydroxylierung von Anthrachinonderivaten durch hochprozentige rauchende Schwefelsäure". Chemische Gesellschaft Freiburg i. Br. 8. 7. 1929. — [5] Die Existenz solcher Pseudoformen ist gestützt durch die Tatsache, daß die Umsetzung der Pseudoform des Chinizarins mit Anisol zu derselben Verbindung führt wie die gleiche Umsetzung des Einwirkungsproduktes von Thionylchlorid auf Chinizarin, dem Green: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 1428 die Konstitution (II) zuschreibt.

(II)

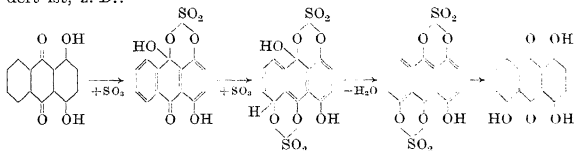
$\xrightarrow{+SO_3}$ $\rightarrow$ $\xrightarrow{+SO_3}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ Peridisulfat

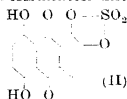
Nach Zahn[1] könnte man sich die Bildung der Verbindungen auch folgendermaßen denken:

$\xrightarrow{+SO_3}$ $\rightarrow$ $\xrightarrow{+SO_3}$ $\xrightarrow{-H_2O}$

$\xrightarrow{\text{Verseifung und Oxydation}}$ (I) oder

Durch Verseifung der Sulfate und folgende Oxydation entsteht so aus 1-Oxyanthrachinon Anthrarufin.

Beim Chinizarin würden dann zwei Möglichkeiten sein: einmal die Bildung von (I) und dann die gleiche Reaktion, wie sie oben geschildert ist, z. B.:

$\xrightarrow{+SO_3}$ $\xrightarrow{+SO_3}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\rightarrow$

Im Oleum bilden sich Komplexverbindungen von Perisulfaten mit Oxyverbindungen, welche von R. E. Schmidt isoliert wurden, daher rührt der verschieden rasche Ablauf der Reaktion. Weiterhin ist die Bildung von Schwefelsäureestern beobachtet worden, z. B. beim Alizarinbordeaux (II):

(II)

[1] Unveröffentlichter Versuch der Erklärung.

und ferner auch die Bildung von Schwefelsäureestern von Peridisulfaten der Leukoverbindungen, z. B. (I).

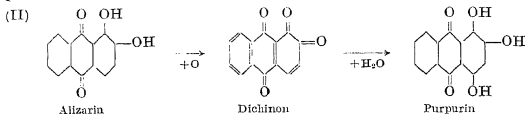
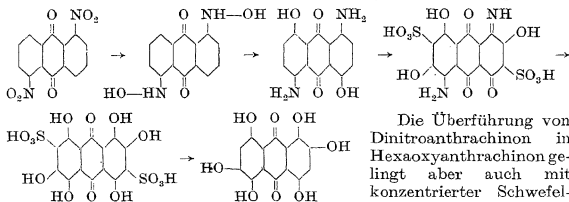
(I)

Durch eine Kombination dieser Reaktionen wird dann schließlich die Endstufe des Hexaoxyanthrachinons erreicht.

Die Hydroxylierung mit Schwefelsäure und Braunstein dürfte eine Reaktion nach Thiele-Winter sein, z. B. (II).

Dinitroanthrachinone liefern, mit anhydridhaltiger Schwefelsäure vorteilhaft unter Zusatz von Schwefel (Schwefelsequioxyd) erhitzt, Polyoxyanthrachinone (Bohn, R. E. Schmidt). Als erstes Einwirkungsprodukt erhält man z. B. aus 1-5-Dinitro-anthrachinon 1-5-Diamino-4-8-

(II)

Alizarin $\xrightarrow{+O}$ Dichinon $\xrightarrow{+H_2O}$ Purpurin

-dioxyanthrachinon, welches aus dem zuerst entstehenden Hydroxylaminabkömmling[1] durch Umlagerung gebildet wird. Die weiteren Stufen der Einwirkung lassen sich als Hydroxylierung, Sulfurierung und Oxydation kennzeichnen, wobei Chinonimine als Zwischenprodukte auftreten. Schließlich wird 1-2-4-5-6-8-Hexa-oxyanthrachinon gebildet:

Die Überführung von Dinitroanthrachinon in Hexaoxyanthrachinon gelingt aber auch mit konzentrierter Schwefelsäure an Stelle anhydridhaltiger, wenn man Borsäure zusetzt. Die Verwendung von Borsäure bei Reaktionen in der Anthrachinonchemie angegeben zu haben, ist ein Verdienst von R. E. Schmidt[2]. Die Borsäure ist von Nutzen als Schutzmittel bei Oxydationen, wobei Borsäureester entstehen, welche weitergehende Oxydation verhüten und die Reaktion auch verlangsamen, so daß die Isolierung von Zwischenprodukten möglich wird. Weiter dient sie als Hilfsmittel bei Kondensationen z. B. von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen und Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Ein Zusatz

[1] R. E. Schmidt, Gattermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2934 (1896). — Vgl. Julius, Kunz: Nachruf auf Bohn: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** A, 20, 21 (1923). — [2] Dimroth, Faust: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3020 (1921). Dort Zusammenstellung von Reaktionen mit Borsäure in der Anthrachinonchemie.

von Borsäure verbessert oft die Ausbeuten. Sehr wertvoll ist die Verwendung beim Ersatz von α-ständigen Hydroxylgruppen durch Aminreste, wobei die Reaktion sehr erleichtert wird. Endlich lenkt der Zusatz von Borsäure eintretende Nitro- und Sulfogruppen in gewissen Fällen in anderer Weise als bei Abwesenheit.

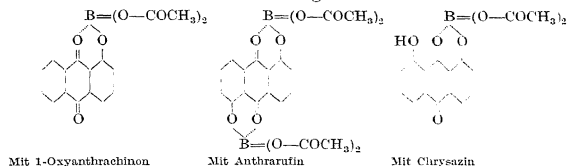
Dimroth[1] hat später die Borsäureester der Oxyanthrachinone isoliert. Durch Einwirkung von Boressigsäure-anhydrid $B(O—CO—CH_3)_3$ auf 1-Oxyanthrachinone erhält man Boressigester $R—O—B(O—CO—CH_3)_2$, welche in Metaborester $R—O—B=O$ übergeführt werden können. 2-Oxyanthrachinone treten nicht in Umsetzung, offenbar ist Bedingung für das Zustandekommen der Reaktion die Möglichkeit zur Nebenvalenzbindung, was durch die Tatsache, daß Anthrarufin (1-5-Dioxyanthrachinon) 2 Mol Boressigester, Chrysazin (1-8-Dioxyanthrachinon) nur eines aufnimmt, wahrscheinlich gemacht ist:

$B=(O—COCH_3)_2$ $B=(O—COCH_3)_2$ $B=(O—COCH_3)_2$

O O   O O   HO O O

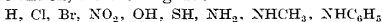
O   O O   O

$B=(O—COCH_3)_2$

Mit 1-Oxyanthrachinon   Mit Anthrarufin   Mit Chrysazin

Beziehungen zwischen Farbe und Substitution bei einfachen Anthrachinonderivaten (R. E. Schmidt)[2]. Die Farbe eines Anthrachinonderivates hängt ab:

1. von der Natur der Substituenten,
2. von deren Stellung,
3. von der Zahl und der Stellung der Substituenten zueinander.

Zu 1: Die Reihenfolge der Substituenten, wie sie steigende Farbvertiefung bewirken, ist die folgende:

$$H, Cl, Br, NO_2, OH, SH, NH_2, NHCH_3, NHC_6H_5$$

So ist:

Anthrachinon	fast farblos,
1-Chloranthrachinon	ganz schwach gelb,
1-Bromanthrachinon	schwach gelb,
1-Nitroanthrachinon	schwachgelb,
1-Oxyanthrachinon	gelb,
1-Mercaptoanthrachinon	orangegelb,
1-Aminoanthrachinon	ziegelrot,
1-Methylaminoanthrachinon	gelbstichigrot,
1-Phenylaminoanthrachinon	rot.

Die Ätherifizierung der Hydroxylgruppe und die Acylierung[3] der Aminogruppe bewirkt Aufhellung der Farbe.

[1] Dimroth, Faust: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3020 (1921). — Dimroth: Liebigs Ann. **446**, 97 (1925). — [2] R. E. Schmidt: Bull. Soc. chim. France (4) **15 I** (1914). — Z. angew. Chem. **41**, 41, 80 (1928). — [3] Die Säurereste dürfen aber keine starken auxochromen Gruppen tragen.

Zu 2: α-Derivate sind tieferfarbig wie β-Derivate.

1-Oxyanthrachinon	rötlichgelb,
2-Oxyanthrachinon	grünstichiggelb,
1-Aminoanthrachinon	ziegelrot,
2-Aminoanthrachinon	orangegelb.

Zu 3: Die geringste Farbvertiefung erzeugen β-Substituenten in heteronuclearer Stellung zueinander, es folgen mit stärkerer die α-Derivate in heteronuclearer Stellung zueinander, mit größter die α-α-Derivate in p-Stellung zueinander:

2-6-Diaminoanthrachinon	gelb,
1-5-Diaminoanthrachinon	rot,
1-4-Diaminoanthrachinon	violett,
1-5-Di-(phenylamino)-anthrachinon	violett,
1-4-Di-(phenylamino)-anthrachinon	grün.

Einteilung der Farbstoffe. Färberisch lassen sich die Anthrachinonfarbstoffe in drei große Gruppen einteilen. Die erste umfaßt die Oxyanthrachinonfarbstoffe. Sie sind Abkömmlinge des 1-2-Dioxyanthrachinons (Alizarin) und geben auf der mit Metallsalzen gebeizten Faser Färbungen, deren Ton auch je nach der verwandten Beize wechselt. Die zweite Gruppe umfaßt die Oxy-, Amino- und Oxyamino-anthrachinon-sulfosäuren, welche als saure Woll- und Chromierfarbstoffe Verwendung finden. Die dritte endlich begreift solche Anthrachinonfarbstoffe, welche als Küpenfarbstoffe Verwendung finden. Sie umfassen eine Anzahl der verschiedensten Verbindungen, von einfachen Anthrachinonabkömmlingen bis zu komplizierten hochkondensierten Ringgebilden. Diese Einteilung ist nicht nur sachlich gerechtfertigt, sondern trägt auch zufällig der Geschichte der Anthrachinonfarbstoffe im wesentlichen Rechnung.

Die Bedeutung der Gruppe der Oxyanthrachinonfarbstoffe, welche ehedem sehr groß war, ist neuerdings stark zurückgegangen, weil eine der Anwendungsformen (langes Kochen der Farbstoffsuspensionen mit chromgebeizter Wolle) unbequem ist. Die sauren Anthrachinon-Wollfarbstoffe haben in entsprechendem Maße an Bedeutung gewonnen; leichte Färbeweise verbindet sich mit Lebhaftigkeit der Farbtöne, welche in einzelnen Fällen denen der Triphenylmethanfarbstoffe nahekommt. Endlich spielen die Küpenfarbstoffe, insbesondere die unter dem Namen „Indanthrenfarbstoffe" zusammengefaßten echtesten Vertreter, eine große Rolle in der neuzeitlichen Baumwollechtfärberei und -druckerei, zumal es gelingt, die Marken in immer leichter anwendbaren Formen herzustellen [Suprafixmarken (I.G.)].

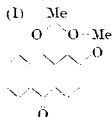
Oxyanthrachinone, Aminooxyanthrachinone und deren Sulfosäuren besitzen ferner Bedeutung für die Herstellung von Tonerdelacken, welche als Körperfarben wegen ihrer schönen Töne und großen Lichtechtheit Verwendung finden.

Oxyanthrachinonfarbstoffe.

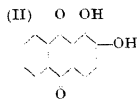
Die Glieder dieser ersten Gruppe, an der Spitze ihr ältester Vertreter, das Alizarin, zeichnen sich durch das Vorhandensein von mindestens zwei in Stellung 1 und 2 befindlichen Hydroxylgruppen aus, sofern sie eine technische Bedeutung als Beizenfarbstoffe beanspruchen.

Liebermann und v. Kostanecki[1] hatten ursprünglich die sog. Beizenregel aufgestellt, welche überhaupt nur denjenigen Oxyanthrachinonen Beizenfarbstoffcharakter zusprach, welche zwei orthoständige Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung (1 : 2) besitzen. Nach Einschränkungen, welche v. Kostanecki selbst gemacht hat, daß nämlich auch anderen Gruppen die Fähigkeit der Beizenfärbung zukommt, ist dann Werner (vgl. Einleitung) die Lösung des Rätsels gelungen, wonach allgemein Beizenfarbstoffe eine derartige Konstitution aufweisen, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatome befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden muß, daß ein inneres Komplexsalz entstehen kann. Damit ist der Wert der 1-2-Stellung nicht bestritten. Weitere Untersuchungen liegen hier von Pfeiffer[2] vor, welcher die Einwirkung von wasserfreiem Zinntetrachlorid auf eine Reihe von o-Oxyketonen und o-Oxychinonen untersuchte. Es geht daraus hervor, daß für die Komplexsalzbildung die zu den Carbonylgruppen o-ständige Hydroxylgruppe bestimmend ist, während für die Bildung normaler Salze eine m-ständige Hydroxylgruppe der ersteren den Rang abläuft.

(I) Me, O, O--Me, O, O

Für den Alizarinlack könnte z. B. die Formel (I) in Betracht kommen.

Dioxyanthrachinone. Das Alizarin (1-2-Dioxyanthrachinon) verdankte verschiedenen Umständen seine besondere Bedeutung. Ist diese Verbindung (II) doch nichts anderes, als der seit alten Zeiten bekannte Hauptfarbstoff der Krappwurzel, der Färberröte, einer Pflanze aus der Familie der Rubiaceen. Die ungemahlene Wurzel führt den Namen Alizari oder Lizari und enthält das Alizarin in Form eines Glucosids (siehe Bd. II), der Rubierythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ u. a. neben einem zweiten Oxyanthrachinon, dem Purpurin. Die Rubierythrinsäure ist durch Säuren bzw. durch Enzymwirkung in Alizarin und Glucose spaltbar:

(II) O OH, —OH, O

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O \;=\; C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6$$

Der Krapp (Garance) wurde hauptsächlich in Frankreich und dem Elsaß angebaut und seine Erzeugung vor 1868 auf 50 Millionen kg Wurzeln von 1—1$^1/_2$% Alizaringehalt angegeben.

Graebe und Liebermann haben 1868 mit Hilfe der von v. Baeyer entdeckten Zinkstaub-Reduktionsmethode festgestellt, daß das Anthracen als Kohlenwasserstoff dem Krappfarbstoff zugrunde liegt. Aus dem Anthracen gewannen sie das Anthrachinon, aus diesem ein Dibromid, das beim Kochen mit fast wasserfreiem Ätzkali Alizarin lieferte. Die Übereinstimmung mit dem Naturfarbstoff[3] ließ sich leicht feststellen, und die erste Synthese eines solchen war vollbracht.

Konnten auch auf dieses Verfahren Patente genommen werden, als erstes das amerikanische vom 18. November 1868, so war die Darstellung

[1] Liebermann, v. Konstanecki: Liebigs Ann. **240**, 245 (1887). — [2] Pfeiffer: Liebigs Ann. **398**, 137 (1913). — [3] Graebe, Liebermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **2**, 14 (1869).

technisch noch recht unvollkommen. Im Verein mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, insbesondere mit Caro[1], wurden die Versuche fortgesetzt. Graebe und Liebermann hatten sich bemüht, das Anthrachinon zu sulfurieren. Aber erst Caro beobachtete, daß man auf über 200° erhitzen muß, um eine Sulfosäure zu erhalten, aus welcher beim Schmelzen mit Ätzkali Alizarin entsteht.

Das Patent auf dieses Verfahren wurde am 25. Juni 1869 in England eingereicht, einen Tag später reichte der englische Forscher Perkin ein Patent auf die gleiche von ihm aufgefundene Umsetzung ein. Nach einer Vereinbarung zwischen den Patentnehmern sollten die Patente gemeinschaftliches Eigentum beider Besitzer sein. Ein preußisches Patent war nicht zu erhalten, „weil dem Verfahren der Sulfierung die Neuheit mangele“[2].

Man glaubte, daß es Anthrachinon-disulfosäuren seien, welche man auf diese Weise erhielt und die bei der Behandlung mit Alkali in Alizarin übergehen. Es entstand aber aus dem in Wahrheit vorhandenen Gemisch von 2-Mono- und 2-6- bzw. 2-7-Disulfosäure einmal aus der Monosulfosäure Alizarin, aus den Disulfosäuren zwei Trioxy-anthrachinone (Flavopurpurin und Anthrapurpurin). Im Jahre 1871 soll diese Tatsache den Alizarinfabrikanten bekannt gewesen sein, 1876 wurde sie von Perkin[3] veröffentlicht. 1873 wurde von Koch in der Fabrik Gebr. Gessert in Elberfeld bei der Sulfurierung rauchende Schwefelsäure verwandt, welche diese Operation bei niederer Temperatur gestattet. Man erhält dadurch vorzugsweise die 2-Monosulfosäure. Der Vorgang der Alizarindarstellung aus der Sulfosäure war ebenfalls verbesserungsfähig, da ja eine Zufuhr von Sauerstoff nach der folgenden Gleichung nötig erscheint[4]

$$C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + 3\,NaOH + O = C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + Na_2SO_3 + 2\,H_2O\,.$$

Koch führte einen Zusatz von chlorsaurem Kalium zur Natronlauge ein und nahm die Schmelze unter Druck vor, womit das alte Verfahren des Schmelzens in Backöfen oder auf flachen Blechen unter Luftzutritt überflüssig wurde.

$$3\,C_{14}H_7O_2(SO_3Na)+9\,NaOH+KClO_3 = 3\,C_{14}H_6O_2(ONa)_2+3\,Na_2SO_3+KCl+6\,H_2O.$$

Heute verwendet man Natriumnitrat als Oxydationsmittel.

Das Alizarin kommt als 20proz. Paste in den Handel. Zwar wird auch Alizarinpulver der Frachtersparnis halber geliefert; die Verwendung als 20proz. Paste gewährleistet jedoch eine feine gleichmäßige Verteilung, welche für ein gutes Aufziehen des in Wasser fast unlöslichen Farbstoffes auf die gebeizte Ware und namentlich für die Druckerei erforderlich ist.

Nach einer Angabe von Brunck wurden im Jahre 1871 bereits 15000 kg, 1872 etwa 50000 kg, 1873 100000 kg, 1877 750000 kg, 1884 1350000 kg, 1902 2000000 kg (100proz. Ware) hergestellt, die Menge war bis auf 2800000 kg gestiegen, wird aber jetzt stark abgenommen haben.

[1] Vgl. Bernthsen: Lebensbild von Caro: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1987 (1912). — [2] Eine etwas abweichende Darstellung findet sich in A. v. Baeyer: Gesammelte Werke. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1905, S. XVII. Hierzu auch Bernthsen: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1987 (1912). — [3] Perkin: Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 281 (1876). — [4] Siehe die oben gebrachte Erklärung des Vorganges.

Während 1870 der Verkaufspreis des Kilogramms (berechnet auf 100proz. Ware) 200 M. war, war er 1873 auf 120 M., 1878 auf 23 M. gefallen, er erreichte 1881 die Grenze der damaligen Ertragfähigkeit, 1913 bewertete er sich auf 5,25 bis 6 M. dank der Gründung einer Alizarinübereinkunft.

Damit war dem Krapp das Urteil gesprochen.

Jetzt beschränkt sich seine Verwendung auf die Herstellung von Krapplacken für Malereizwecke, da geringe Mengen im Krapp vorhandener Purpurin-3-carbonsäure (Pseudopurpurin[1]) (I) dem Farblack anscheinend einen wertvolleren Ton und noch bessere Lichtechtheit verleihen.

O OH (I)
—OH
—COOH
O OH

Es gelingt auch aus Anthrachinon unmittelbar Alizarin zu erhalten und zwar in einer Natronschmelze unter Zusatz von Oxydationsmitteln[2] wie auch unter Zusatz von Oxydations- und Reduktionsmitteln[3].

Von den Metallacken sind für die Färberei der rote Tonerdelack, der violette Eisenlack und der braunviolette Chromlack von Wichtigkeit. Von diesen findet überwiegend der Tonerdelack Verwendung, wobei scharlachrote Farbtöne erzeugt werden. Der Vorgang dieser sog. Türkischrotfärberei wird bei Gegenwart von Ölbeizen bewirkt, welche ursprünglich aus saurem Olivenöl hergestellt wurden, heute meist aus mit Schwefelsäure sulfuriertem Ricinusöl bestehen.

Die Tatsache, daß bei der Färbung kalkhaltiges Wasser vorhanden sein muß, hat zu der Vorstellung geführt, daß wohl gemischte Kalk- und Aluminiumlacke vorliegen, wofür ja auch in den besprochenen Untersuchungen von Pfeiffer Anhaltspunkte gegeben sind.

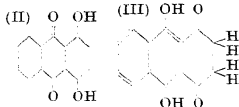
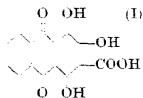
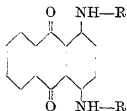
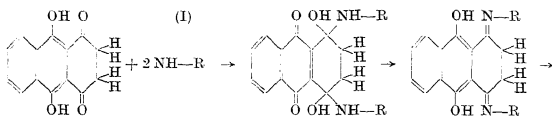
Man unterscheidet das sog. Altrotverfahren, das durch Erfahrung gefundene uralte sehr langwierige Verfahren, welches Färbungen von großer Echtheit und wundervollem Farbton gibt, von dem Neurotverfahren, welches auf chemischer Grundlage ausgearbeitet, schneller zum Ziele führt, aber an Echtheit und Lebhaftigkeit der Färbungen dem ersteren etwas nachsteht.

1-4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) (II). Die Bedeutung liegt in seiner Verwendung als Zwischenprodukt für Alizarincyaningrün und Alizarinirisol (s. „saure Wollfarbstoffe") sowie für andere substituierte 1-4-Diaminoanthrachinone [Acetatseidenfarbstoffe und auch Lackfarbstoffe].

(II) O OH
O OH

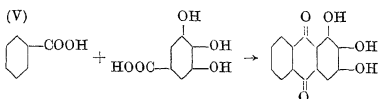
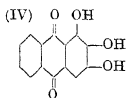
(III) OH O
H
H
H
H
OH O

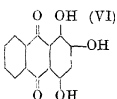
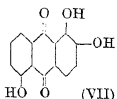
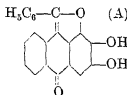
Die Darstellung gelingt aus Hydrochinon bzw. p-Chlorphenol und Phthalsäureanhydrid oder aus Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure, Nitrit und Borsäure. Die Oxydation des Chinizarin führt zu Purpurin, für das Reduktionsprodukt des Chinizarin läßt sich nach Zahn und Ochwat[4] die Formel (III) vertreten, die

---

[1] Synthetische Darstellung aus Alizarincarbonsäure (1 : 2 : 3) und aus Chinizarincarbonsäure (1 : 4 : 3) durch Oxydation: DRP. 260765 (By) Frdl. **11**, 591 und DRP. 272301 (By) Frdl. **11**, 592. — [2] DRP. 186526 (B) Frdl. **8**, 237. — [3] DRP. 241806, 245987, 249368, 251236 (By) Frdl. **10**, 594 5; **11**, 586. — DRP. 287270 (B) Frdl. **12**, 431. — [4] Zahn, Ochwat: Liebigs Ann. **462**, 78 (1928).

eindeutig erklärt, warum der Austausch beider Oxygruppen gegen Aminogruppen mit diesem Reduktionsprodukt leicht erfolgt (I).

1-5-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin (II), läßt sich durch Kalkmilch aus Anthrachinon-1-5-disulfosäure erhalten, es ist Ausgangsmaterial für Alizarinsaphirol.

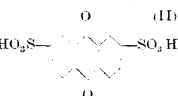
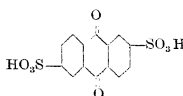
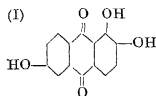
1-8-Dioxyanthrachinon, Chrysazin (III), wird auf die gleiche Weise aus Anthrachinon-1-8-disulfosäure erhalten.

Trioxyanthrachinone. 1-2-3-Trioxyanthrachinon, Anthragallol (Anthracenbraun oder Alizarinbraun) (IV). Anthragallol wird synthetisch (Seuberlich[1]) durch Erhitzen von Benzoesäure und Gallussäure[2] mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen (V).

Es liefert mit Chrombeize braune Töne von hervorragender Echtheit.

1-2-4-Trioxy-anthrachinon (VI) (Purpurin).

Das Purpurin findet sich in der Krappwurzel neben dem Alizarin, es läßt sich technisch durch Oxydation von Alizarin mit Schwefelsäure und Braunstein gewinnen, färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle scharlachrot an und kommt wegen geringer Echtheit beschränkt zur Verwendung als Purpurin (B), Alizarin Nr. 6 (M), Alizarinpurpurin (By).

1-2-5-Trioxyanthrachinon (VII) entsteht aus Anthrarufin durch Kalischmelze, ferner durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarin in Gegenwart von Borsäure und führt den Namen Brillantalizarin-bordeaux R (By).

[1] Seuberlich: Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 38 (1877). — [2] Bei der Kondensation von Benzoin mit Gallussäure entsteht das Benzoingelb (Bohn), dem nach Graebe die Konstitution (A) zukommt. Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2975 (1898).

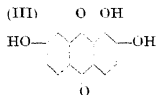
1-2-6-Trioxy-anthrachinon (Flavopurpurin) (I).

Die zugehörige Sulfosäure (2-6-Disulfosäure) entsteht durch Sulfurieren des Anthrachinons bei höherer Temperatur im Gemenge mit

(I) HO—, O, OH, —OH, O — HO$_3$S—, O, —SO$_3$H, O — HO$_3$S—, O, —SO$_3$H, O (II)

2-7-Disulfosäure (II), welche man auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze voneinander trennen kann.

Durch Verschmelzen der 2-6-Disulfosäure mit Ätznatron und chlorsaurem Natrium entsteht das Flavopurpurin.

1-2-7-Trioxy-anthrachinon (Anthrapurpurin) (III) entsteht aus der 2-7-Disulfosäure durch Verschmelzen mit Natriumhydroxyd und chlorsaurem Kalium.

(III) O OH, HO—, —OH, O

Die beiden genannten Trioxyanthrachinone, welche in den Anfängen der Alizarinherstellung dem Alizarin durch die Unkenntnis der bei dem Sulfierungsvorgang entstehenden Gemische von Sulfosäuren beigemengt waren, werden heute für sich erzeugt. Reines Alizarin ist blaustichig, die Mischungen mit den Trioxyanthrachinonen sind gelbstichig.

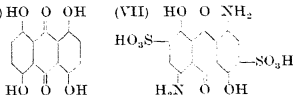
Blaustichsorten (reines Alizarin) sind: Alizarin V I (B), Alizarin Nr. I (M), Alizarin I extra (By).

Reines Flavopurpurin hat die Handelsnamen: Alizarin G I oder RG (B), Alizarin SDG (M), Alizarin XG (By), reines Anthrapurpurin: Alizarin GD (B), RX (M), RF (By).

Tetraoxyanthrachinone. 1-2-5-8-Tetraoxy-anthrachinon (Chinalizarin) (IV) entsteht aus Alizarin durch Behandlung mit 80% SO_3 enthaltender Schwefelsäure. Sein Tonerdelack ist bordeauxrot, es kommt als Alizarinbordeaux B (By) in den Handel. Auf Chrombeize gibt es dunkelviolettblaue Töne.

(IV) HO O OH, —OH, HO O — (V) O OH, HO—, —OH, HO O

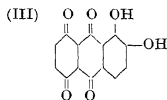
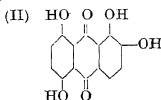
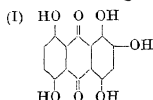
1-3-5-7-Tetraoxy-anthrachinon oder Anthrachryson (V) bildet den Ausgangsstoff für Säurealizarinblau. Es ist synthetisch aus 3-5-Dioxybenzoesäure zu erhalten.

1-4-5-8-Tetraoxyanthrachinon (VI) kann aus 4-8-Diaminoanthrarufin durch Oxydation mit Mangandioxyd und konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden, wobei Chinonimine entstehen, welche der Verseifung unterliegen oder aus demselben wie auch aus Alizarinsaphirol B (VII) durch Behandeln mit Natronlauge und Hydrosulfit[1], wobei die Leuko-

(VI) HO O OH, HO O OH — (VII) HO O NH_2, HO$_3$S—, —SO$_3$H, H$_2$N O OH

[1] DRP. 436526 (I.G.) Frdl. **15**, 661.

verbindung entsteht. Es ist Ausgangsstoff für Farbstoffe für Wolle und Acetatseide.

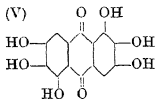
Pentaoxy-anthrachinone. Das 1-2-4-5-8-Pentaoxy-anthrachinon (I) wird durch Oxydation einer Lösung von Chinalizarin (II) in Schwefelsäure mit Mangandioxyd erhalten.

(I) HO O OH —OH HO O OH (II) HO O OH —OH HO O (III) O O OH —OH O O

Bei Oxydationen mit Mangandioxyd beobachtet man die Bildung von Anthradichinonen (III).

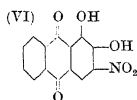
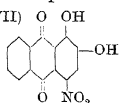
Diese Dichinone setzen sich mit Ammoniak um, bilden auch mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren leicht Kondensationsprodukte, welche sich wiederum mit Ammoniak umsetzen. Offenbar wird ein Teil der Hydroxylgruppen gegen den Ammoniakrest ausgetauscht. Die Produkte kommen unter den Namen Alizarincyanin RR; WRB; G; G extra; GS (By) in den Handel.

Hexaoxy-anthrachinone. 1-2-4-5-6-8-Hexaoxyanthrachinon (IV) entsteht durch Oxydation von Alizarinbordeaux oder aus 1-5-Dinitroanthrachinon, wie bereits besprochen; es ist der Hauptbestandteil der Handelsmarken Alizarincyanin R, R extra, WRR (By) und Anthracenblau WR (B), die je nach der Herstellung noch geringe Mengen 1-2-4-5-8-Penta-oxyanthrachinon und 1-2-4-5-7-8-Hexa-oxyanthrachinon enthalten. Die verschiedenen Marken unterscheiden sich nur wenig durch die Reinheit und Klarheit der Töne.

(IV) HO O OH —OH HO— HO O OH

(V) O OH HO— —OH HO— —OH HO O

1-2-3-5-6-7-Hexaoxy-anthrachinon (V) oder Rufigallussäure, welche man durch Erhitzen von Gallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure enthält und welche auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Anthragallol aus Gallussäure entsteht, ist als Farbstoff wertlos, wie auch das Okto-oxyanthrachinon.

Oxyanthrachinone, welche noch Stickstoff enthalten.

β-Nitro-alizarin (VI). Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin in Nitrobenzol- oder in Eisessig-Aufschlämmungen entsteht im wesentlichen dieses Nitroprodukt. Es erzeugt auf Tonerdebeize Orange, dagegen auf Eisenbeize ein rotes Violett. Sein Handelsname ist Alizarinorange.

(VI) O OH —OH —NO_2 O (VII) O OH —OH O NO_2

Durch Reduktion entsteht das β-Amino-alizarin [Alizarinmarron (B)].

Das α-Nitro-alizarin (VII) erhält man durch Nitrieren des Methyl-, Diacetyl-, Benzoyl- oder Arsensäurederivates des Alizarins. Das aus ihm erzeugte α-Aminoderivat ist als Alizaringranat R (M) im Handel.

β-Nitro-flavopurpurin ist als Alizarinorange G (M) im Handel (I).

Alizarinblau (B) (M), Alizarinchinolin (II).

(I) O OH —OH HO— —NO_2 O (II) O OH —OH N O

Der Kolorist Prud'homme, welcher im Jahre 1877 aus glycerinhaltigen Druckfarben, die Alizarin und Nitroalizarin enthielten, mittels Schwefelsäure die Farbstoffe wieder gewinnen wollte, beobachtete dabei die Bildung blauer Farbstoffe von Beizvermögen und von schwach basischen Eigenschaften.

Der Farbstoff färbte die gebeizte Faser in unreinen Tönen blau an. In der BASF. löste Brunck[1] das Rätsel und gelangte in kurzem zum reinen Alizarinblau, während Graebe[2], welcher die wissen-

[1] Brunck: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 522 (1878). — Glaser: Nachruf auf Brunck: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 367 (1913). — [2] Graebe: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1646 (1878); **12**, 1416 (1879) — Liebigs Ann. **201**, 333 (1880). — [3] R. E. Schmidt hält das bei Anwendung der Skraupschen Reaktion auf Nitro-alizarinbordeaux B (1-2-5-8-Tetraoxy-nitroanthrachinon) erhaltene Produkt für identisch mit dem Alizarinindigblau. Vgl. hierzu J. prakt. Chem. (2) **43**, 241 (1891); (2) **44**, 109 (1891).

schaftliche Bearbeitung übernahm, die Zusammensetzung und die Konstitution des neuen Farbstoffes ermittelte.

Danach gibt das Glycerin seine drei Kohlenstoffatome zur Bildung eines Pyridinringes mit dem Stickstoff der Nitro- bzw. Aminogruppe her, wie obige Formel zeigt; das Alizarinblau ist demnach ein Dioxyanthrachinonchinolin.

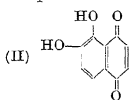
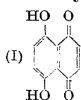
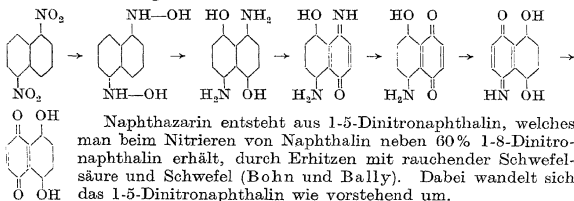
Diese Reaktion ist der Vorläufer zur Skraupschen[1] Chinolinsynthese und zur Benzanthronsynthese gewesen. Heute stellt man das Alizarinblau aus β-Nitroalizarin oder β-Aminoalizarin durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure dar.

Einer allgemeineren Verwendung des Alizarinblaues stand noch seine ungemeine Schwerlöslichkeit im Wege, der Brunck durch die Überführung in die lösliche Bisulfitverbindung abhalf, die als Alizarinblau S und SW (B) im Handel ist.

Alizarinblau XA (B) ist das lösliche Natriumsalz. Das entsprechende Derivat aus β-Nitro-flavopurpurin heißt Alizarinschwarz P (M), dessen Bisulfitverbindung Alizarinschwarz S (M).

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau (Bohn) sind zum Teil der Anstoß zum Ausbau der Chemie der Poly-oxyanthrachinone durch die Bohn-Schmidtschen Reaktionen gewesen. Man zählt drei aus dem Alizarinblau erhaltene Farbstoffe, die in der auf S. 169 (III) beschriebenen Weise[2] entstehen.

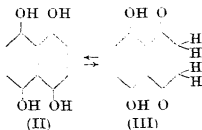
Anhang.

Das Naphthazarin (Roussin 1861) ist erst von Dimroth[3] als 5-8-Dioxy-1-4-naphthochinon (I) erkannt worden, während man es bis dahin für das Alizarinanaloge (II) 5-6-Dioxy-1-4-naphthochinon gehalten hat. Auch letztere Verbindung ist von Dimroth[4] dargestellt worden, sie steht dem Naphthazarin in den färberischen Eigenschaften nach. Die Aufklärung der Konstitution ist auf Grund der Borsäure-ester-Reaktion erfolgt. Naphthazarin (I) ist nach dem früher Gesagten imstande, einen Diester zu liefern, Verbindung II nur einen Monoester.

Naphthazarin entsteht aus 1-5-Dinitronaphthalin, welches man beim Nitrieren von Naphthalin neben 60% 1-8-Dinitronaphthalin erhält, durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel (Bohn und Bally). Dabei wandelt sich das 1-5-Dinitronaphthalin wie vorstehend um.

[1] Skraup: Monatsh. Chem. **1**, 316 (1880). — [2] Julius u. Kunz: Nachruf auf Bohn: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** A, 17 (1923). — [3] Dimroth, Ruck: Liebigs Ann. **446**, 123 (1925). — [4] Dimroth, Roos: Liebigs Ann. **456**, 177 (1927).

Die gleiche Reaktionsfolge läßt sich auch für 1-8-Dinitronaphthalin aufstellen.

Nach einer Untersuchung von Zahn und Ochwat[1] sind zwei Reduktionsprodukte faßbar:

OH OH ⇄ OH O (H, H, H, H)
OH OH OH O
(II) (III)

(III) entsteht bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder synthetisch aus Bernsteinsäure-anhydrid und Hydrochinon mit Hilfe von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, (II) bei der Reduktion mit Zinkstaub oder Hydrosulfit und Alkali.

Es ist das Verdienst von Bohn, den Wert der mit Chrombeize auf Wolle erzielten Schwarzfärbungen erkannt zu haben; erst die chromierbaren schwarzen Azofarbstoffe haben dem Naphthazarin Abbruch getan. Letzteres kommt als Alizarinschwarz WX extra und Brillantalizarinschwarz (B) in den Handel, für den Baumwolldruck als wasserlösliche Bisulfitverbindung unter dem Namen Alizarinschwarz S (B).

Gallacetophenon [Alizaringelb C (B)] ist ein 1-2-3-Trioxy-4-acetophenon $CH_3—CO—C_6H_2(OH)_3$, erhalten aus Pyrogallol durch Behandeln mit Essigsäure in Gegenwart von Chlorzink. Es gibt auf Tonerdebeize ein nicht lichtechtes, sonst aber beständiges Gelb.

Ein Trioxybenzophenon ist das Alizaringelb A (B), durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyrogallol mittels Chlorzink gewonnen. Beide Farbstoffe sind von den Beizengelb- wie Küpenfarbstoffen verdrängt worden.

Saure Wollfarbstoffe.

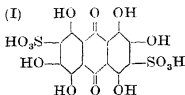
Oxyanthrachinonsulfosäuren. Die aus Anthrachinonabkömmlingen erhältlichen sauren Wollfarbstoffe besitzen Sulfogruppen. Führt man in die Oxyanthrachinone Sulfogruppen ein, so wird der Farbton ein wenig nach blau und grün verschoben und man erhält auf vorgebeizter Wolle ähnliche Färbungen wie mit dem nicht sulfurierten Farbstoff, in anderen Fällen jedoch auf ungebeizter Wolle Färbungen, welche beim Nachchromieren einen völligen Farbenumschlag zeigen (z. B. Anthracenblau: von rot nach blau).

Als einfachste Vertreter sind zu erwähnen die Natriumsalze der 3-Sulfosäure des Alizarins, Flavopurpurins und Anthrapurpurins, welche als Alizarin S (By), Alizarinrot IWS (M), als Alizarin SS (aus Flavopurpurin) und Alizarin SSS (aus Anthrapurpurin) im Handel sind. Die Farbtöne sind ebenso schön wie die der Alizarine, die Färbungen egalisieren gut und sind licht- und walkecht.

Ferner wäre das schon erwähnte Anthracenblau SWX (B), Säurealizarinblau BB (M) zu besprechen, welches aus Anthrachryson durch Sulfurieren, Nitrieren, Reduzieren und Ersatz der entstandenen Diaminogruppen durch die Hydroxylgruppe vermittels Kochen mit Alkalien oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und

---

[1] Zahn, Ochwat: Liebigs Ann. **462**, 72 (1928).

(I) HO O OH / HO_3S— —OH / HO— —SO_3H / HO O OH

Schwefel auf Dinitroanthrachinon erhalten worden ist. Dem Farbstoff kommt die Konstitution (I) zu.

Endlich gehören an diese Stelle die Sulfosäuren der Oxyanthrachinonchinoline, welche schon erwähnt wurden.

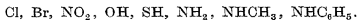
Anthrachinonsulfosäuren mit Aminogruppen. Verschieden von dieser Klasse sind die sauren Wollfarbstoffe, welche Aminogruppen bzw. substituierte Aminogruppen enthalten, wobei Oxygruppen vorhanden sein können oder fehlen. Sie geben hervorragend klare, lichtechte und reine Färbungen, und zwar vorwiegend in den Farbtönen blau bis grün je nach der Anzahl eingetretener Aminogruppen.

Farbe und Konstitution. Von Bedeutung für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution dieser Farbstoffe ist natürlich der Ort des Eintritts der Aminoreste als auch die Art der Substituenten.

Brauchbar sind ausschließlich nur Abkömmlinge mit Aminogruppen bzw. substituierten Aminogruppen in α-Stellungen (1-4), (1-5), (1-8), (1-4-5-8), und zwar geben etwa

1-4-Derivate violette bis grüne,
1-5- „ } gelbrote bis violette,
1-8- „ }
1-4-5-8- „ blaue bis grüne Farbstoffe.

Die Substituenten verschieben in folgender Reihe den Farbton von gelb nach blau:

Cl, Br, NO_2, OH, SH, NH_2, $NHCH_3$, NHC_6H_5.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxylgruppen sind die Farbstoffe häufig alkaliunecht, wenn sie nicht mit Beizen in Lacke übergeführt werden. Aber auch bei Abwesenheit solcher ist Nachchromieren möglich, wobei die Färbungen im Ton verharren, jedoch echter werden. Die Sulfogruppen sind meist entweder in die β-Stellung oder in den Arylresten eingefügt.

Die Methoden zur Darstellung dieser Farbstoffe sind Nitrierung der in β-Stellung sulfurierten Anthrachinone und Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen. Andere wertvolle Darstellungsweisen machen sich die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Halogen-, Nitro-, Sulfo- und auch Oxygruppen zunutze, welche gegen Ammoniak und Aminreste austauschbar sind. (Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Aminogruppe unter Zusatz von Borsäure.) Vorhandene β-Substituenten werden bei dieser Gelegenheit nicht oder nur unter Druck ausgetauscht, so daß man beispielsweise β-ständige Sulfogruppen im Molekül leicht festhalten kann.

Von besonderer Bedeutung sind die Farbstoffe aus der 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfosäure, welche durch Austausch des Brom gegen Aminreste entstehen (Farbstoffe der Alizarinsaphirol A- oder Alizarindirektblau A-Klasse). Das Ausgangsprodukt wird durch Sulfurieren von 1-Aminoanthrachinon[1] und folgendes Bromieren der

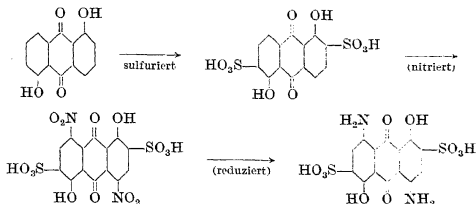
[1] DRP. 263395 (B) Frdl. **11**, 555. — DRP. 484997 (I.G.) Frdl. **16**, 1248. — DRP. 489460 (I.C.I.) Frdl. **16**, 1249.

Sulfosäure erhalten. Auch die 1-Oxy-4-brom-anthrachinon-2-sulfosäure[1] ist von Bedeutung.

Einzelne Farbstoffe. Der zuerst dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist das Alizarinsaphirol B (By), eine Diamino-dioxy-anthrachinon-disulfosäure.

Man geht vom Anthrarufin (1-5-Dioxy-anthrachinon) aus:

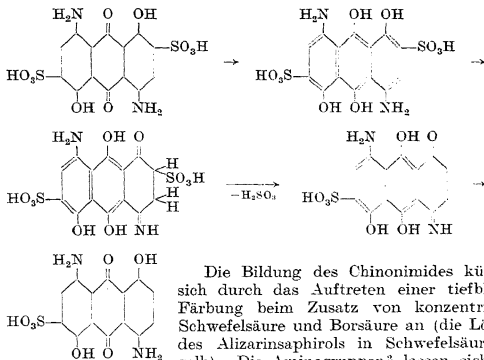
O OH / HO O → (sulfuriert) O OH, $-SO_3H$, HO_3S-, HO O → (nitriert)

O_2N O OH, $-SO_3H$, HO_3S-, HO O NO_2 → (reduziert) H_2N O OH, $-SO_3H$, HO_3S-, HO O NH_2

Die Disulfosäure ist im Gebrauch als schweißunecht erkannt worden, während durch Abspaltung einer Sulfogruppe ein schweißechter Farbstoff entsteht (Alizarinsaphirol S.E.).

Die Abspaltung der einen Sulfogruppe erfolgt durch Reduktionsmittel wohl nach folgendem Reaktionsmechanismus:

H_2N O OH, $-SO_3H$, HO_3S-, OH O NH_2 → H_2N OH OH, $-SO_3H$, HO_3S-, OH OH NH_2 →

H_2N OH O, H, SO_3H, H, H, HO_3S-, OH OH NH → ($-H_2SO_3$) H_2N OH O, HO_3S-, OH OH NH →

H_2N O OH, HO_3S-, OH O NH_2

Die Bildung des Chinonimides kündigt sich durch das Auftreten einer tiefblauen Färbung beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Borsäure an (die Lösung des Alizarinsaphirols in Schwefelsäure ist gelb). Die Aminogruppen[2] lassen sich mit Formaldehyd methylieren, ferner addiert Saphirol B in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Borsäure Phenol[3]:

---

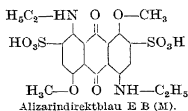
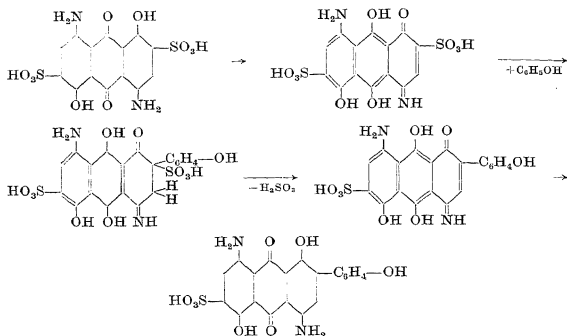
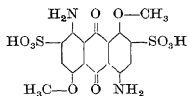
[1] DRP. 518214 (I.G.) Frdl. **17**, 1165. — [2] DRP. 443585 (I.G.) Frdl. **15**, 670. — [3] DRP. 445269 (I.G.) Frdl. **15**, 671. — DRP. 446563 (I.G.) Frdl. **15**, 673.

H_2N O OH ... $-SO_3H$ ... HO_3S- ... OH O NH_2 → H_2N OH O ... $-SO_3H$ ... HO_3S- ... OH OH NH $\xrightarrow{+C_6H_5OH}$

H_2N OH O ... C_6H_4-OH, SO_3H, H, H ... HO_3S- ... OH OH NH $\xrightarrow{-H_2SO_3}$ H_2N OH O ... $-C_6H_4OH$ ... HO_3S- ... OH OH NH →

H_2N O OH ... $-C_6H_4-OH$ ... HO_3S- ... OH O NH_2

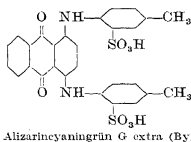
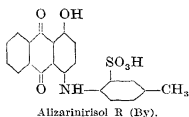
H_5C_2-HN O $O-CH_3$, HO_3S-, $-SO_3H$, H_3C-O O $NH-C_2H_5$ und H_2N O $O-CH_3$, HO_3S-, $-SO_3H$, H_3C-O O NH_2

Alizarindirektblau E B (M).

Alizarinblauschwarz B (By): durch Ersatz von Oxygruppen in Purpurin durch Anilinreste und nachträgliche Sulfurierung.

O OH, SO_3H, O $NH-C_6H_3-CH_3$

Alizarinirisol R (By).

O $NH-C_6H_3(SO_3H)-CH_3$, O $NH-C_6H_3(SO_3H)-CH_3$

Alizarincyaningrün G extra (By).

Der Ersatz von Hydroxylgruppen im Chinizarin durch Aminreste gelingt leicht bei Vorliegen der Hydrostufe des Chinizarin[1] (s. unter Chinizarin):

O NH_2, $-Br$, SO_3H, O $NH-C_6H_3-CH_3$

Alizarinreinblau B (By).

O $NH-CH_3$, SO_3H, O $NH-C_6H_3-CH_3$

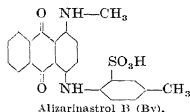
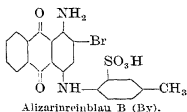
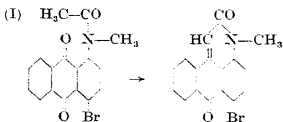
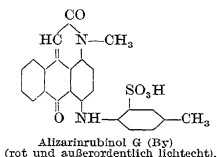
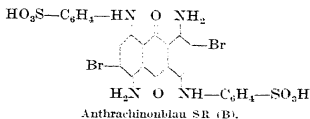
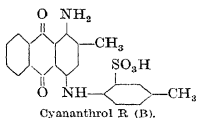
Alizarinastrol B (By).

---

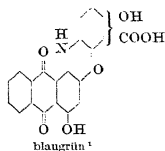
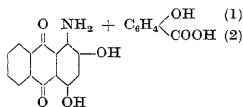
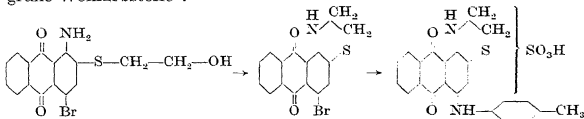
[1] Zahn, Ochwat: Liebigs Ann. **462**, 78 (1928).

Cyananthrol R (B).

Anthrachinonblau SR (B).

Alizarinrubinol G (By)
(rot und außerordentlich lichtecht).

Die als Ausgangsstoffe notwendigen Anthrapyridone werden aus Acetyl-1-methylaminoanthrachinonverbindungen erhalten, z. B. (I).

Beizenfarbstoffe, welche noch einen Oxazinring enthalten, entstehen wie folgt:

blaugrün[1]

Geeignet substituierte Thiomorpholine geben bei der Sulfurierung grüne Wollfarbstoffe[2]:

Endlich seien noch sehr lichtechte Farbstoffe wie z. B. Alizarin lichtgrau 2 BL erwähnt.

Gelbe, sehr echte Wollfarbstoffe erhält man, wenn man Amino-, Halogen-, Sulfo- oder Sulfaminonaphthalsäuren[3] z. B. 4-Sulfaminonaphthalin-1-8-dicarbonsäure, mit Ammoniak oder Aminen, z. B. o-Phenylendiamin, umsetzt, ferner z. B. Nitronaphthalin-1-8-dicarbon-

[1] DRP. 427969 (I.G.) Frdl. **15**, 675. — [2] DRP. 455639 (I.G.) Frdl. **16**, 1233. — DRP. 462799 (I.G.) Frdl. **16**, 1313. — DRP. 466894 (I.G.) Frdl. **16**, 1314. — [3] DRP. 494446 (I.G.) Frdl. **16**, 850 und Zusätze DRP. 499968 (I.G.) Frdl. **17**, 948 und DRP. 531291 Chem. Zbl. **1931 II**, 3274.

säuren[1] mit Aminen kondensiert und die Kondensationsprodukte mit Reduktionsmitteln behandelt, welche gleichzeitig den Eintritt von Sulfogruppen bewirken (Sulfite).

Zum **Färben von Acetatseide** sind Aminogruppen enthaltende Anthrachinonverbindungen in fein verteilter Form geeignet[2]. Sie ziehen aus einer wässerigen Aufschlämmung auf Acetatseide auf. Aus einer großen Anzahl von vorgeschlagenen Produkten seien erwähnt: Sauerstoff- und Thioäther der Anthrachinonreihe[3], Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin auf Oxyanthrachinone[4], Oxäthylamino-anthrachinone[5], Anthrachinonverbindungen der Formel[6] (I), wo Y = Arylamino- oder subst. Arylaminogruppe ist, 1-Amino-2-alkoxy-4-aminoanthrachinone[7], 1-4-Diamino-5-8-dioxyanthrachinone[8], 1-Oxy-4-5-8-triaminoanthrachinon und ähnliche Verbindungen[9], 1-Amino-4-hexahydroanilido-anthrachinon-2-sulfosäure[10]. Ein Teil der im Handel befindlichen Acetatseidenfarbstoffe (in erster Linie orangerote, violette, blaue und blaugrüne) dürfte hierhergehören.

(I) O NH_2

O Y

Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Begriffsbestimmung. Unter Küpenfarbstoffen versteht man, wie schon in der Einleitung erwähnt, solche Farbstoffe, welche wasserunlösliche farbige Verbindungen sind, aber durch Reduktionsmittel in ein alkalilösliches Reduktionsprodukt übergeführt werden können, welches zu der Faser Verwandtschaft besitzt und durch den Sauerstoff der Luft in die unlösliche, auf der Faser haftende farbige Verbindung zurückverwandelt werden kann. Nicht alle Anthrachinonverbindungen haben Verwandtschaft zur Faser.

Die Unlöslichkeit in Wasser und Alkalien bedingt die gute Waschechtheit der Küpenfarbstoffe, sie besitzen auch vielfach sehr gute Lichtechtheit und andere gute Echtheitseigenschaften. Die Überführbarkeit in alkalilösliche Verbindungen kommt fast allen Derivaten des Anthrachinons zu, wobei der Übergang von CO-Gruppen in C(OH)-Gruppen zu beobachten ist, also Abkömmlinge des Anthrahydrochinons entstehen.

O → OH

O OH

Daß unter Umständen die Reduktionsprodukte des Farbstoffs eine tiefere Farbe als dieser selbst haben können, wird beim Flavanthren besprochen werden.

Wie verwickelt die Vorgänge beim Verküpen sind, geht aus einer Untersuchung von Scholl[11] hervor, wonach die Küpe von Pyran-

[1] DRP. 502570 (I.G.) Frdl. **17**, 949. — DRP. 554586 (I.G.) = E. P. 354818 Chem. Zbl. **1931 II**, 3163. — [2] E. P. 211720 (British Dyestuffs Corporation) Chem. Zbl. **1924 II**, 2500. — [3] DRP. 514952 (I.G.) Frdl. **17**, 1510. — [4] DRP. 478048 (I.G.) Frdl. **16**, 1238. — [5] DRP. 499965 (I.G.) Frdl. **17**, 1188. — [6] DRP. 487941 (I.G.) Frdl. **16**, 1635. — DRP. 501020 (Ciba) Frdl. **17**, 1190. — [7] DRP. 485275 (I.G.) Frdl. **16**, 1245. Ferner DRP. 479225 (I.G.) Frdl. **16**, 1633. — DRP. 511320 (I.C.I.) Frdl. **17**, 1191. — DRP. 521382 (I.C.I.) Frdl. **17**, 1192. — [8] DRP. 531103 und Z. 533497 (I.G.) — [9] E. P. 353932 (Ciba) Chem. Zbl. **1931 II**, 3161. — [10] 486696 (I.G.) Frdl. **16**, 1634. — [11] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1312, 1448 (1911).

thron (s. dort) in der Kälte eine kolloidale Absorptionsverbindung von nicht reduziertem Farbstoff und reduzierter Alkaliverbindung darstellt.

Die Überführung der Küpenfarbstoffe in ihre Reduktionsprodukte wird ausnahmslos mit Hydrosulfit bewirkt. Die Einhaltung gewisser, für die einzelnen Farbstoffe ermittelter Bedingungen ist unerläßlich, weil die Reduktion sonst zu weit gehen und zu Farbstoffverlusten führen kann.

Verwendung und Echtheit. Die Verwendung der Anthrachinonküpenfarbstoffe beschränkt sich fast ausschließlich auf Baumwolle und Viscoseseide, weil die Farbstoffe meist in stark alkalischer und daher die tierische Faser angreifenden Küpe gefärbt werden müssen und ferner in Form der Reduktionsprodukte meist geringe Verwandtschaft zu jener Faser besitzen. Ihre Verwendung zur Herstellung von Körperfarben ist dagegen möglich (Malerei, Buch- und Steindruck usf.).

Die Echtheit vieler Anthrachinonküpenfarbstoffe ist in bezug auf Licht- und Waschechtheit verblüffend, so daß der neuzeitliche Fortschritt in der Echtfärberei zum Teil von ihnen herrührt.

Drei deutsche Fabriken hatten ihre Produkte unter den Namen Algolfarbstoffe (By), Indanthrenfarbstoffe (B) und Helindonfarbstoffe (M) in den Handel gebracht. Nach dem Zusammenschluß aller deutschen Fabriken zur I. G. Farbenindustrie sind folgende Leitsätze für die Bezeichnung festgelegt worden: Die wasch-, licht- und wetterechtesten Farbstoffe sind jetzt unter dem Sammelnamen „Indanthrenfarbstoffe“ zusammengefaßt, wobei zu dem Indanthren als chemischer Verbindung selbst, ja zu dem Anthrachinon, für die Einreihung in das Sortiment keinerlei konstitutionelle Beziehung bestehen muß. Lediglich färberische Gesichtspunkte sind maßgebend. Als Algolfarbstoffe werden die Farbstoffe bezeichnet, bei denen die eine oder andere Echtheitseigenschaft geringer ist als bei der Indanthrenklasse. Unter Helindonfarbstoffen werden diejenigen Farbstoffe vertrieben, welche zum Färben von Wolle bestimmt sind. Küpenfarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie sind Cibanon- (Anthrachinon)-Farbstoffe und Cibafarbstoffe (indigoide Farbstoffe).

Da ständig neue Farbstoffe in die Sortimente eingereiht und in ihren Eigenschaften überholte gestrichen werden, so ist im folgenden mehr Wert auf die Schilderung der Chemie der Farbstoffe als auf die Beibringung von Handelsnamen gelegt.

Die Anthrachinonküpenfarbstoffe gliedern sich in eine Anzahl Klassen, zwischen denen Übergänge möglich sind. Auch lassen sich an einem Molekül Variationen ausführen, indem man mehrere Klasseneigenschaften kombiniert, z. B. Acylderivate von Benzanthronderivaten herstellt. In den meisten Fällen lassen sich noch durch Halogenierung der Grundtypen Veränderungen im Farbton und in der Echtheit erzielen.

Acylaminoanthrachinone. Das Bildungsprinzip dieser Farbstoffklasse ist die Acylierung einer oder mehrerer meist α-ständiger Aminogruppen in Aminoanthrachinonen. Für die Acylierung können Verwendung finden mehrwertige aliphatische Säuren (z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure), aromatische Säuren, so die wichtigste Kombination mit

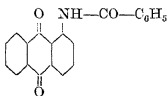
dem Rest der Benzoesäure und ihren Derivaten, z. B. m-Methoxybenzoesäure[1], endlich hochmolekulare Säuren wie Anthrachinoncarbonsäuren, Pyrazolanthroncarbonsäuren, Säuren indigoider Farbstoffe. Bei den verwandten Aminoanthrachinonen ist weitere Farbwirkung möglich durch den Eintritt von Substituenten, z. B. von Hydroxylgruppen; in letztere können Alkoholgruppen eingeführt werden[2]. Das Bildungsprinzip der Acylaminoanthrachinone läßt sich endlich auch bei anderen Klassen der Anthrachinonküpenfarbstoffe zwecks Vertiefung des Farbtones verwerten.

Während die Küpe von Aminoanthrachinonen kaum eine Verwandtschaft zur Baumwollfaser hat und nur ganz schwache Färbungen hinterläßt, sind die Färbungen mit den Acylaminoanthrachinonen zum Teil stark und gehen von Gelb bis ins Violett. Die Substantivität dürfte durch die Gruppe CO—NH bedingt sein, die sich auch im Naphthol AS als wertvoll erwiesen hat.

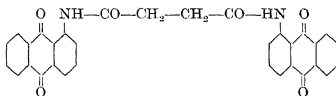
Die Darstellung der Farbstoffe geschieht durch Behandlung der Amine mit Säurechloriden in Pyridin- oder Nitrobenzollösung. Auch die Umsetzung von Halogenanthrachinonen mit Benzamid bei Gegenwart von Kupfersalzen ist beschrieben. Ein Nachteil der Farbstoffe ist, daß mit der Verküpungstemperatur meist Vorsicht geboten ist, weil sonst in der alkalischen Lösung Verseifung und Abspaltung der Acylgruppen eintritt.

Von einzelnen Farbstoffen seien genannt:

O NH—CO—C_6H_5

O

Algolgelb WG (By)
(aus Benzoylchlorid und 1-Aminoanthrachinon).

O NH—CO—CH_2—CH_2—CO—HN O

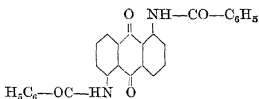
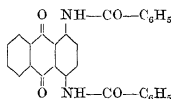
O O

Algolgelb 3 GK (I.G)
(aus Bernsteinsäure und 1-Aminoanthrachinon).

O NH—CO—C_6H_5

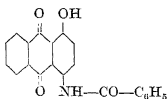
H_5C_6—OC—HN O

Indanthrengelb GK (I.G.).

O NH—CO—C_6H_5

O NH—CO—C_6H_5

Indanthrenrot 5 GK (I.G.).

O OH

O NH—CO—C_6H_5

Algolrosa R (By).

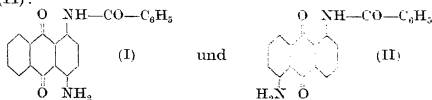
Die Methylierung der Oxygruppe Algolrosa R führt zu Algolscharlach G (By).

Indanthrenbrillantvioletts (I.G.) gehören ebenfalls in diese Klasse, die Marken BBK und RK dürften noch Oxy- und Methoxygruppen enthalten. Zu erwähnen ist das 1-Benzoylamino-

[1] DRP. 436536 (I.G.) Frdl. **15**, 683. — DRP. 432579 (I.G.) Frdl. **15**, 684. — [2] DRP. 461451 (I.G.) Frdl. **16**, 1336.

4-aminoanthrachinon[1] (I) und das 1-Benzoyl-amino-5-aminoanthrachinon (II):

O NH—CO—C_6H_5 (I) und O NH—CO—C_6H_5 (II)

O NH_2 — H_2N O

die wichtige Zwischenprodukte für Anthrimidsynthesen (s. dort) darstellen.

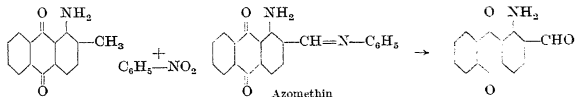
Aus Phosgen und 2-Aminoanthrachinon entsteht das Helindongelb 3 GN (M) (III).

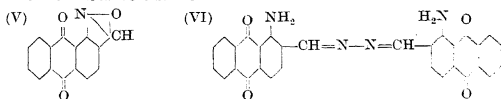
(III) O —NH—CO—NH— O

Eine Serie von Farbstoffen wird durch Umsetzung von Cyanurchlorid[2] mit Aminoanthrachinonen erhalten, wobei 1 bis 3 Anthrachinonreste eintreten können z. B. (IV). Es sind Farbstoffe, welche sowohl auf Wolle wie Baumwolle ziehen, die einfacheren Vertreter sind gelb bis orange, sie sind wohl in der Klasse der Cibanonfarbstoffe (Ciba) vertreten.

(IV) HN O — C — N N — C C — O NH N HN O — O O

Anhangsweise sei die Darstellung des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd[3] aus 1-Amino-2-methylanthrachinon über das Azomethin durch Kochen mit aromatischen Nitroverbindungen bei Gegenwart von Alkali erwähnt:

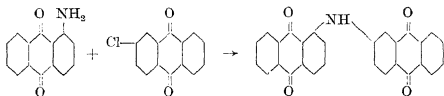
O NH_2 —CH_3 + C_6H_5—NO_2 O — O NH_2 —CH=N—C_6H_5 O Azomethin → O NH_2 —CHO O

Man kann andererseits aus 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinon-1-2-isoxazol[4] erhalten (V).

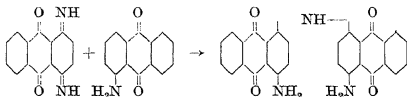
(V) O N—O CH O — (VI) O NH_2 —CH=N—N=CH— H_2N O O O

woraus sich ebenfalls 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd durch Reduktion gewinnen läßt.

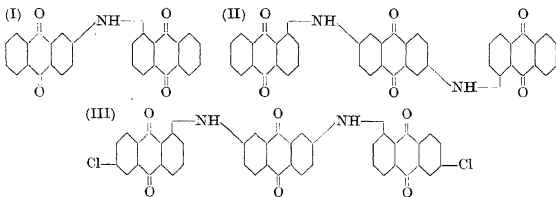
Mit Hydrazin bildet der Aldehyd einen Küpenfarbstoff der Konstitution (VI).

[1] DRP. 462053 (I.G.) Frdl. **16**, 1262. — [2] DRP. 390201 (Ciba) Frdl. **14**, 878 und Zusätze. — [3] DRP. 343064 (C) Frdl. **13**, 396. — DRP. 346188 (C) Frdl. **13**, 395. — DRP. 359138 (C) Frdl. **14**, 862. — [4] DRP. 360422 (M) Frdl. **14**, 860. — DRP. 364181 (M) Frdl. **14**, 861.

Anthrachinonimine (Anthrimide). Unter Anthrimiden versteht man die Anthrachinonabkömmlinge, welche aus mindestens zwei durch eine Iminogruppe verbundenen Anthrachinonkernen bestehen.

Durch Wiederholung der Verkettung kommt man zu Tri- und Tetra-anthrimiden. Die Darstellung ist möglich aus Halogen-anthrachinonen und Amino-anthrachinonen unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen bei Gegenwart von Natriumacetat, Kaliumcarbonat u. a. z. B. in Nitrobenzollösung:

Auch kann die Beweglichkeit der Nitrogruppe wie die der Sulfogruppe ausgenutzt werden, und es können daher solche Abkömmlinge an Stelle der Halogen-anthrachinone treten.

Man erhält auch Anthrimide durch Einwirkung von Anthrachinoniminen und Diiminen auf 1-Aminoanthrachinon in Schwefelsäure von der Konzentration (30—60%) (R. E. Schmidt und Bamberger[1]), so z. B. aus 1-4-Diiminoanthradichinon und 1-Amino-anthrachinon das 4-4'-Diamino-1-1-dianthrachinonylamin:

Bei den Anthrimiden sind alle Farbtöne vertreten.

Einzelne Farbstoffe. Indanthrenorange 6 RTK (I.G.) (I) aus 2-Chloranthrachinon und 1-Aminoanthrachinon.

Algolbordeaux RT (I.G.)

Ferner seien erwähnt die Farbstoffe aus 2-6-Dichloranthrachinon und 1-Aminoanthrachinon (II) und aus 2-7-Dichloranthrachinon und 1-Amino-6-chloranthrachinon (III).

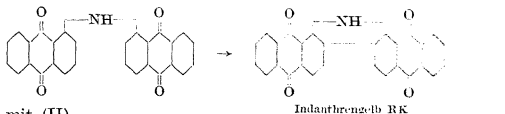
[1] DRP. 555937 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 2377.

Die Einfügung von Methoxygruppen in Stellung 4 der 1-Amino-anthrachinonreste führt zu bordeauxfarbigen Tönen. Ferner gehören zu den Anthrimiden **Indanthrenkorinth RK** und **Indanthrengrau GK** (I.G.). **Algolrot BTK** (By) ist ein Farbstoff aus 4-Brom-N-methyl-anthra-pyridon und β-Amino-anthrachinon (der erste rote Küpenfarbstoff, welcher in den Handel kam) (I).

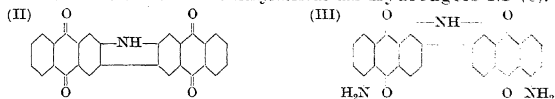
(I) CO HC N—CH_3 O O NH— O

Aus Anthrimiden lassen sich weiter Carbazolderivate erhalten, und zwar durch alkalische oder saure Kondensationsmittel[1]:

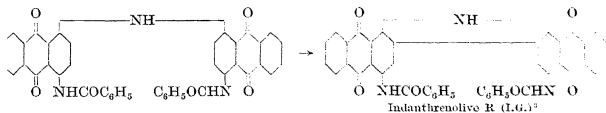
O —NH— O O O → O —NH— O O O

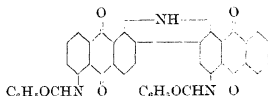
Indanthrengelb RK

isomer mit (II).

Von letzterem ist das N-Äthylderivat das **Hydrongelb NF** (C).

(II) O O —NH— O O (III) O —NH— O H_2N O O NH_2

Carbazolderivate mit Aminogruppen lassen sich erneut mit Halogen-anthrachinonen[2] umsetzen, so z. B. (III), wobei rote bis braunschwarze Töne erhalten werden. Anthrimide, welche noch Benzoylaminogruppen enthalten (Darstellung solcher z. B. aus 1-Benzoylamino-4-amino-anthrachinon) können ebenfalls in Carbazolderivate verwandelt werden, z. B.:

O —NH— O O $NHCOC_6H_5$ C_6H_5OCHN O → O NH O O $NHCOC_6H_5$ C_6H_5OCHN O

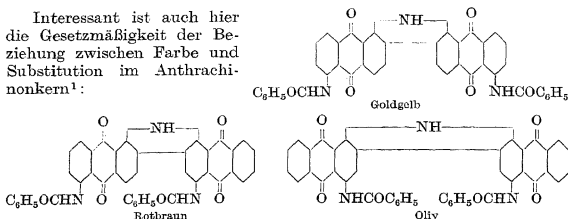
Indanthrenolive R (I.G.)[3]

Auch Indanthrenbraun R[4] hat wohl ähnliche Konstitution:

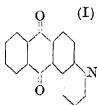
O —NH— O C_6H_5OCHN O C_6H_5OCHN O

[1] Z. B. DRP. 451495 (I.G.) Frdl. **16**, 1345 ($AlCl_3$ in Pyridinlösung). — [2] DRP. 513227 (I.G.) Frdl. **17**, 1397. — [3] Die Konstitution geht aus dem DRP. 464292 (I.G.) Frdl. **16**, 1354 hervor. Der aus dem Carbazolderivat aus 1-1'-Dianthrachinonylamin durch Nitrieren, folgende Reduktion und Benzoylierung erhaltene Farbstoff wird als identisch mit dem Farbstoff des DRP. 239544 (By) Frdl. **10**, 638 bezeichnet. — [4] Über die Abspaltbarkeit der in 5-Stellung befindlichen Benzoylgruppe vgl. DRP. 491428 (I.G.) Frdl. **16**, 1349.

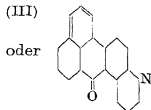
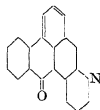
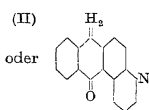
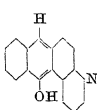
Interessant ist auch hier die Gesetzmäßigkeit der Beziehung zwischen Farbe und Substitution im Anthrachinonkern[1]:

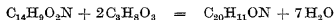
Goldgelb

Rotbraun

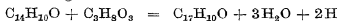
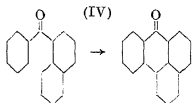
Oliv

Benzanthrongruppe. Die Farbstoffe dieser Klasse verdanken ihre Auffindung einer Beobachtung von Bally[2], daß nämlich bei der Behandlung von 2-Amino-anthrachinon mit Glycerin in Gegenwart wasserentziehender Mittel bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln nicht das von Graebe beschriebene Anthrachinon-chinolin (I) entsteht, sondern der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff:

$$C_{14}H_9O_2N + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9O_2N + 3H_2O + 2H$$

zum Teil eine Reduktion des Anthrachinonchinolins im Sinne von (II)

(II) oder (III) oder

bewirkt. Mit Glycerin tritt daher eine weitere Kondensation zu einer Verbindung (III) ein, so daß sich der Reaktionsverlauf durch die Gleichung:

$$C_{14}H_9O_2N + 2C_3H_8O_3 = C_{20}H_{11}ON + 7H_2O$$

ausdrücken läßt.

Es hat sich weiter gezeigt, daß auch Anthranol (Anthron) mit Glycerin und Schwefelsäure eine solche Umsetzung eingeht gemäß der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O + C_3H_8O_3 = C_{17}H_{10}O + 3H_2O + 2H$$

Bewiesen ist die Konstitution des Benzanthrons durch eine Synthese von Scholl[3] aus Phenyl-1-naphthylketon beim Verbacken mit Aluminiumchlorid (IV).

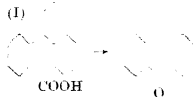
(IV)

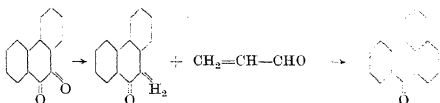
[1] R. E. Schmidt: Z. angew. Chem. **41**, 42 (1928). — [2] Bally: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 194 (1905). — Bally, Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1656 (1911). — DRP. 171939 (B) Frdl. **8**, 369. — [3] Scholl, Seer: Liebigs Ann. **394**, 143 (1912). — Seer, Scholl: Liebigs Ann. **398**, 82 (1913). — Scholl, Seer: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 109 (1922). — Scholl, Neumann: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 118 (1922). — Scholl, Neuberger: Monatsh. Chem. **33**, 522 (1912). — Seer, Dischendorfer: Monatsh. Chem. **34**, 1493 (1913).

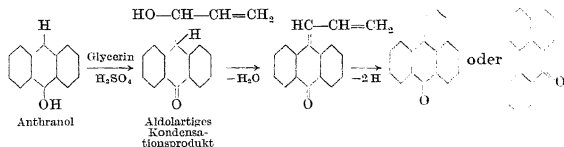
Nach dieser synthetischen Methode läßt sich eine ganze Anzahl von Benzanthronabkömmlingen gewinnen. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß beim Vorhandensein von Methylgruppen Wanderungen[1] der Methylgruppe in der Aluminiumchloridschmelze festgestellt wurden.

(I)

COOH → O

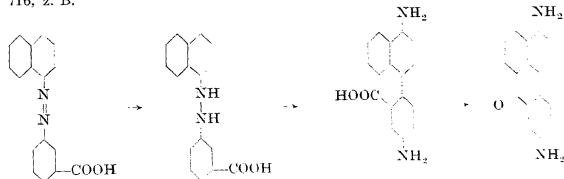
Auch die dritte Möglichkeit[2] der Synthese aus 1-(o-Carboxyaryl)-naphthalin ist verwirklicht worden z. B. (I).

Endlich ist auch aus Phenanthrenchinon[3] mit Glycerin und Schwefelsäure und einem Reduktionsmittel Benzanthron erhalten worden:

O O → O H_2 + $CH_2{=}CH{-}CHO$ → O

Über den Reaktionsmechanismus der Benzanthronsynthese aus Anthranol, Glycerin und Schwefelsäure läßt sich die Annahme machen, daß dabei die Enolform, wie folgt, reagiert:

H, OH (Anthranol) $\xrightarrow[H_2SO_4]{\text{Glycerin}}$ HO—CH—CH=CH_2, H, O (Aldolartiges Kondensationsprodukt) $\xrightarrow{-H_2O}$ HC—CH=CH_2, O $\xrightarrow{-2\,H}$ O oder O

Meerwein[4] hat aber darauf hingewiesen, daß die Reaktion auch folgendermaßen verlaufen könne:

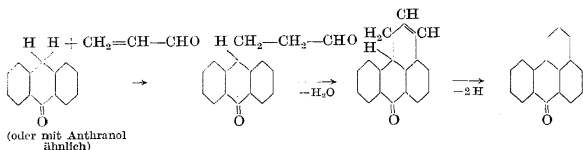
N=N, —COOH → NH—NH, —COOH → HOOC, NH_2, NH_2 → O, NH_2, NH_2

---

[1] F. Mayer, Fleckenstein, Günther: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1464 (1930). — [2] Schaarschmidt: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 294 (1917). — Schaarschmidt, Korten: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1074 (1918). — Zur Darstellung von aminosubstituierten 1-(o-Carboxy)-naphthalinderivaten vgl. DRP. 426347 (C) Frdl. **15**, 716, z. B.

[3] Turski, Pragierowa: Przemysl Chemiczny **13**, 33 (1929). Chem. Zbl. **1929 I**, 1692. — [4] Meerwein: J. prakt. Chem. (2) **97**, 234 (1918).

H H + $CH_2{=}CH{-}CHO$ → H $CH_2{-}CH_2{-}CHO$ $\xrightarrow{-H_2O}$ CH, H_2C, CH, H $\xrightarrow{-2H}$

O O O O

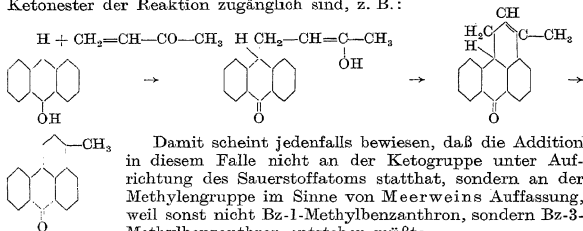
(oder mit Anthranol ähnlich)

Auch mit Anthrahydrochinon wie auch Anthrachinon selbst gelingt die Reaktion, wobei sich zwischenzeitlich Anthranol bilden dürfte. Nach diesem Verfahren sind Alkyl-, Halogen-, Oxybenzanthrone und Benzanthronsulfosäuren darstellbar. Auch andere α-β-ungesättigte Aldehyde sind verwandt worden, wie α-Methylacrolein[1], Zimtaldehyd[2] und Crotonaldehyd[3]. Weiter ist in einer umfassenden Abhandlung von Vollmann[4] gezeigt worden, daß auch α-β-ungesättigte Ketone und Ketonester der Reaktion zugänglich sind, z. B.:

H + $CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3$ → H $CH_2{-}CH{=}C(OH){-}CH_3$ → CH, H_2C, $C{-}CH_3$, H →

OH O O

$-CH_3$

O

Damit scheint jedenfalls bewiesen, daß die Addition in diesem Falle nicht an der Ketogruppe unter Aufrichtung des Sauerstoffatoms statthat, sondern an der Methylengruppe im Sinne von Meerweins Auffassung, weil sonst nicht Bz-1-Methylbenzanthron, sondern Bz-3-Methylbenzanthron entstehen müßte.

Auch die Reduktionsprodukte des Benzanthrons[5] sind eingehend untersucht worden.

Die Konstitution der Benzanthronabkömmlinge läßt sich in vielen Fällen durch Abbau zu den entsprechenden Anthrachinoncarbonsäuren ermitteln, z. B. für Benzanthron selbst (I).

(I) O → O COOH, O

(II) 6, 5, 7, 8, O, 3, Bz, 4, 2, 3, 1, 2

Die Benzanthrone sind gelbe Verbindungen ohne Farbstoffnatur, welche sich meist in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und gelblicher Fluorescenz lösen. Für die Bezifferung wird die Anordnung (II) verwandt.

Für die technische Darstellung kommt von den genannten Bildungsweisen nur diejenige aus Anthrachinon und seinen Abkömmlingen in

[1] DRP. 482839 (I.G.) Frdl. **16**, 1427. — [2] DRP. 490187 (I.G.) Frdl. **16**, 1435. — [3] DRP. 499050 (I.G.) Frdl. **17**, 1298. — [4] H. Vollmann: Über die Synthese und das Verhalten von Bz-Homologen und Bz-Derivaten des Benzanthrons. Dissertation: Frankfurt a. M. 1931. Vgl. auch DRP. 488608 (I.G.) Frdl. **16**, 1429. — [5] Bally, Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1656 (1911). — Clar, Furnari: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1420 (1932).

Frage. Eine schöne Reaktion ist die Umsetzung[1] von Benzanthron mit Ketonen der Formel R—CO—CH_2—R', die zu den Verbindungen wie (I) führt, welche sich in einfachere Derivate (II) überführen lassen.

(I) O R—CH—CO—R'

(II) O CH_2—R

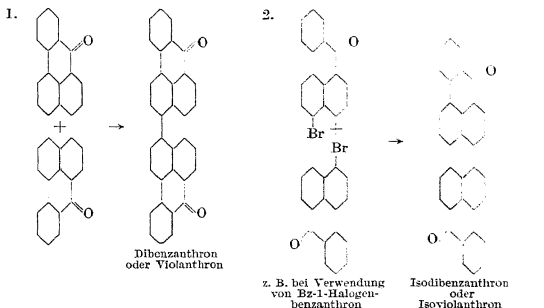
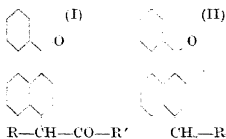
Die Bedeutung des Benzanthrons und seiner Derivate liegt darin, daß beim Schmelzen mit Alkali Perylenderivate[2] entstehen, und zwar sind zwei Möglichkeiten gegeben, die auch je nach Wahl der Bedingungen oder Ausgangsstoffe verwirklicht werden können:

1. O + O → O O

Dibenzanthron oder Violanthron

2. O Br + Br O → O O

z. B. bei Verwendung von Bz-1-Halogenbenzanthron

Isodibenzanthron oder Isoviolanthron

Die Dibenzanthrone und Isodibenzanthrone sind Farbstoffe von zum Teil klarem, lebhaftem Farbton und großer Echtheit, so daß das Gebiet einer ganz umfassenden Bearbeitung in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht unterzogen worden ist.

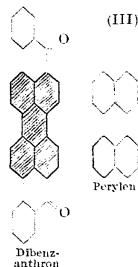
(III) O

Perylen

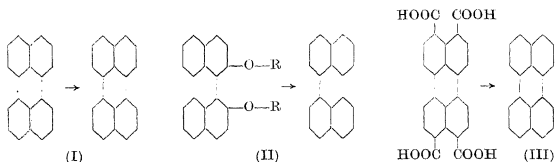
O

Dibenzanthron

Betrachtet man einen derartigen Farbstoff, so ist ohne weiteres klar, daß Perylen der Grundstoff der ganzen Farbstoffklasse ist (III).

Dieser gelbbraune Kohlenwasserstoff kann u. a. erhalten werden aus 1-1'-Dinaphthyl mit Aluminiumchlorid[3] [(I), S. 186], ferner aus dem Chlorphosphorsäureester des 2-2'-Dioxy-1-1'-dinaphthyl oder ihm selbst mit z. B. Zinkchlorid und Zinkstaub[4] [(II), S. 186], und endlich über eine Perylentetracarbonsäure mit Kalilauge[5] [(III), S. 186), die ihrerseits

[1] DRP. 499320, 501082, 501083, 502042, 521032 (I.G.) Frdl. **17**, 1308ff. — [2] Frdl. **12**, 392. — [3] Scholl, Seer, Weizenböck: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**. 2202 (1910). — [4] DRP. 469553 (Ku) Frdl. **16**, 1391. — Marschalk: Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 1388 (1929). — [5] DRP. 486491 (I.G.) Frdl. **16**, 1394.

HOOC COOH

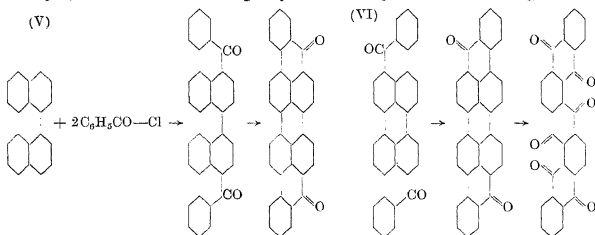
(I) (II) HOOC COOH (III)

durch Alkalischmelze von Naphthalin-1-8-dicarbonsäureimid[1] und Aufspaltung[2] zu gewinnen ist (IV).

Die Chemie des Perylen ist eingehend bearbeitet worden (Bensa, Pereira, Zinke), es scheint jedoch, daß die aus dem Kohlenwasserstoff selbst hergestellten Farbstoffe den Wettbewerb der Perylenfarbstoffe, welche aus Anthrachinon über das Benzanthron und folgende Alkalischmelze gewonnen werden, nicht aushalten können.

NH NH
OC CO OC CO HOOC COOH
+ → →
OC CO OC CO HOOC COOH
NH NH (IV)

Die Konstitution des Dibenzanthrons ist sichergestellt durch die von Scholl und Seer[3] bewirkte Synthese aus 4-4'-Dibenzoyl-1-1'-dinaphthyl (erhalten aus 1-1'-Dinaphthyl mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$) (V).

(V) (VI)

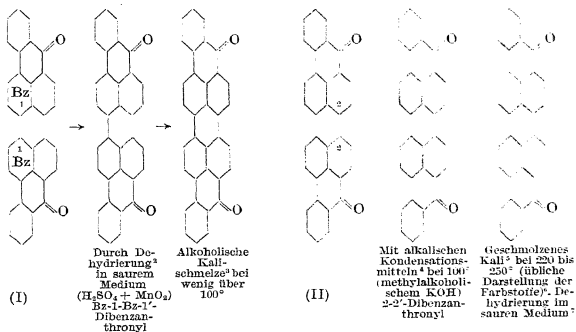
$+ 2C_6H_5CO—Cl$ → CO CO → O O → OC CO → O O → O O O O O O

Die Konstitution des Isodibenzanthrons ist erwiesen durch die Synthese aus Dibenzoylperylen[4] und den Abbau[5] (VI).

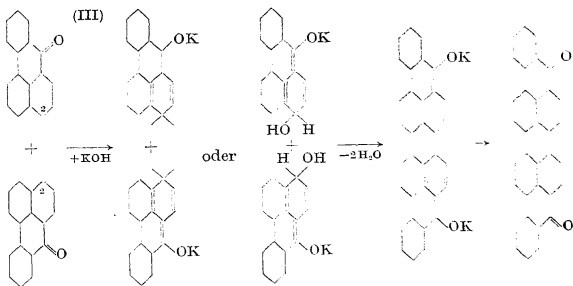
Der Reaktionsmechanismus der Bildung von Dibenzanthron und

[1] DRP. 276357 (Kardos) Frdl. **12**, 492. — [2] DRP. 394794 (Kalle & Co.) Frdl. **14**, 482. — [3] Scholl, Seer: Liebigs Ann. **394**, 129, 171 (1912) — Monatsh. Chem. **33**, 3 (1912). — [4] DRP. 436077 (I.G.) Frdl. **15**, 785. Vgl. auch Zinke, Linner, Wolfbauer: Ber. dtsch. chem Ges. **58**, 323 (1925). — [5] DRP. 487725 (I.G.) Frdl. **16**, 1541. Vgl. auch DRP. 497578 (I.G.) Frdl. **17**, 1332.

Isodibenzanthron ist aufgeklärt[1] worden. Man kann sich vorstellen, daß der Aufbau sich in Stufen vollzieht, und zwar ergeben sich für Dibenzanthron zwei Möglichkeiten: einmal die Bildung von Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronyl aus 2 Molekülen Benzanthron (I). Andererseits ergibt sich die Möglichkeit der Bildung von 2-2'-Dibenzanthronyl (II).

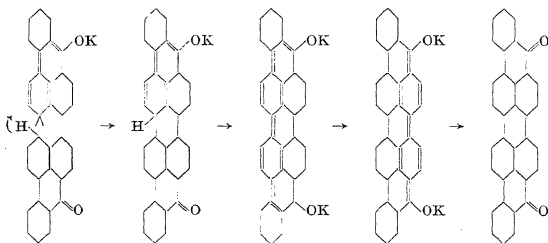
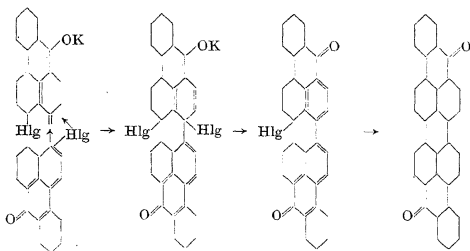
(I) → Durch Dehydrierung[2] in saurem Medium ($H_2SO_4 + MnO_2$) Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronyl → Alkoholische Kalischmelze[3] bei wenig über 100°

(II) Mit alkalischen Kondensationsmitteln[4] bei 100° (methylalkoholischem KOH) 2-2'-Dibenzanthronyl — Geschmolzenes Kali[5] bei 220 bis 250° (übliche Darstellung der Farbstoffe)[6]. Dehydrierung im sauren Medium[7]

Die Reaktionsweise, welche zur Bildung von Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronyl führt, ist eine einfache Dehydrierung. Für die Bildung des 2-2'-Dibenzanthronyl

(III) + → +KOH + oder HO H + H OH → $-2H_2O$ →

[1] Lüttringhaus, Neresheimer: Liebigs Ann. **473**, 259 (1929). Vgl. auch Schwenk: Chem.-Ztg **52**, 45, 62 (1928). — [2] DRP. 431774 (I.G.) Frdl. **15**, 733. — [3] DRP. 450999 (I.G.) Frdl. **15**, 721. — [4] DRP. 407838 (B) Frdl. **14**, 892. — DRP. 438467 (I.G.) Frdl. **15**, 750. — [5] DRP. 409689 (B) Frdl. **15**, 751. — [6] DRP. 185221 (B) Frdl. **9**, 824. — [7] DRP. 409689 (B) Frdl. **15**, 751. — DRP. 411013 (B) Frdl. **15**, 753.

kann man die Annahme machen, daß unter dem Einfluß des Alkali eine Enolisierung, Verschiebung von Doppelbindungen und Wanderung eines Wasserstoffatoms von Kohlenstoff an Sauerstoff stattfindet. Der dabei entstehende ungesättigte Rest lagert KOH an und geht in das Kaliumsalz eines Dihydro-2-2′-dibenzanthronyl über, das durch den Luftsauerstoff dehydriert wird [(III), S. 187].

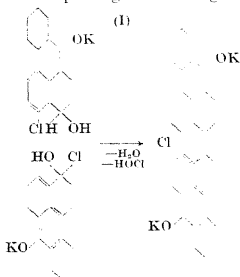
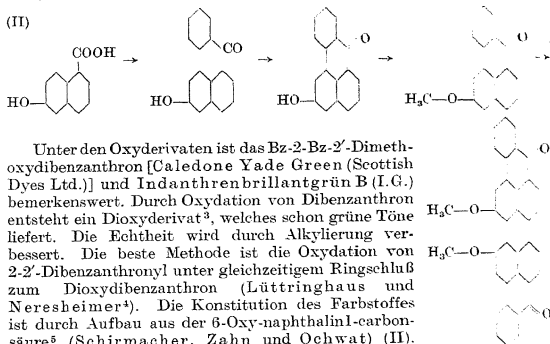
Ebenso ist der Übergang von Bz-1-Bz-1′-Dibenzanthronyl in Dibenzanthron zu erklären (Lüttringhaus und Neresheimer).

Der Übergang von 2-2′-Dibenzanthronyl in Dibenzanthron geht wohl so vor sich, daß ein in Bz-1-Stellung befindliches Wasserstoffatom gelockert und in den Bereich des Carbonylsauerstoff gezogen wird:

Die Bildung der Isodibenzanthrone aus den Bz-1-Halogenbenzanthronen veranschaulicht folgende Formelreihe:

Es wäre auch denkbar, daß die Kondensation unter Abspaltung von unterchloriger Säure vor sich ginge; dafür spricht, daß in der Schmelze kein Leuko-isodibenzanthron, sondern nur Isodibenzanthron auftritt [(I), S. 189].

Die Kondensation des Bz-1-Halogen-2-2'-dibenzanthronyl zu Isodibenzanthron erfolgt wohl dann durch Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Das Dibenzanthron ist als Indanthrendunkelblau BO (I.G.) im Handel, auch die zuerst erhaltene Verbindung aus dem Benzanthronchinolin, dem Ausgangspunkt der Farbstoffklasse, war als Indanthrendunkelblau BT, früher Cyananthron, im Handel.

Isodibenzanthron, Indanthrenviolett R extra (I.G.), läßt sich auch aus Schwefelderivaten des Benzanthrons erhalten, so aus dem Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronylsulfid[1] und dem Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronylselenid[2].

Von den Derivaten ist zu erwähnen, daß die Halogenierung der Farbstoffe in weitgehendem Maße studiert worden ist, z. B. dürften Indanthrenbrillantviolett 2 R und B halogenierte Isoviolanthrone sein (Halogenierungsmethoden s. unter indigoide Farbstoffe).

Unter den Oxyderivaten ist das Bz-2-Bz-2'-Dimethoxydibenzanthron [Caledone Yade Green (Scottish Dyes Ltd.)] und Indanthrenbrillantgrün B (I.G.) bemerkenswert. Durch Oxydation von Dibenzanthron entsteht ein Dioxyderivat[3], welches schon grüne Töne liefert. Die Echtheit wird durch Alkylierung verbessert. Die beste Methode ist die Oxydation von 2-2'-Dibenzanthronyl unter gleichzeitigem Ringschluß zum Dioxydibenzanthron (Lüttringhaus und Neresheimer[4]). Die Konstitution des Farbstoffes ist durch Aufbau aus der 6-Oxy-naphthalin1-carbonsäure[5] (Schirmacher, Zahn und Ochwat) (II).

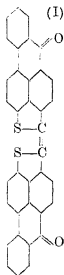
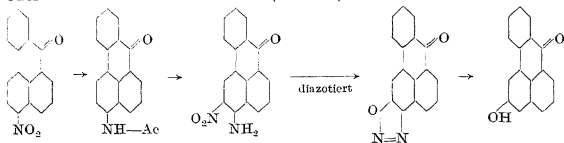
---

[1] DRP. 441748 Frdl. **15**, 723. — DRP. 443022 (I.G.) Frdl. **15**, 724. — DRP. 441465 (I.G.) Frdl. **15**, 729. — DRP. 442415 Frdl. **15**, 726. — DRP. 448262 Frdl. **15**, 728. — [2] E. P. 367462 (I.C.I.) Chem. Zbl. **1932 II**. 2544. — F. P. 709900 (d. P.) Chem. Zbl. **1932 I**. 1446. — [3] DRP. 417068 (Scottish Dyes) Frdl. **15**, 760. — DRP. 416208 (Scottish Dyes) Frdl. **15**, 763. Vgl. auch DRP. 259370 (B) Frdl. **11**, 698. — [4] DRP. 411013 (B) Frdl. **15**, 753, Z. z. DRP. 409689 (B) Frdl. **15**, 751. — [5] DRP. 413738 (M) Frdl. **15**, 765.

oder aus Bz-1-Nitrobenzanthron (Wilke[1]):

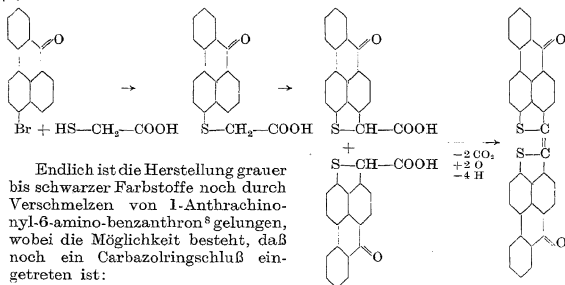
NO_2 → NH—Ac → O_2N NH_2 —diazotiert→ O N=N → OH

(I)

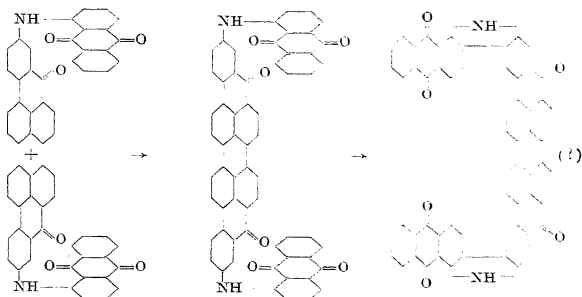
S—C S—C O

bewiesen. Halogenierte Marken sind Indanthrenbrillantgrün GG und 4 G [2]. Diese Farbstoffe erreichen die Triphenylmethanfarbstoffe in bezug auf Lebhaftigkeit des Tones bei außerordentlicher Echtheit. Der vom Isodibenzanthron sich ableitende Dimethoxyabkömmling färbt blau[3].

Die Nitrierung von Dibenzanthronen führt zu Nitroderivaten, folgende Reduktion zu Aminoderivaten, z. B. Anthragrün B[4], durch Oxydation [auch auf der Faser (I.G.)] entstehen schwarze Farbstoffe[5].

Durch Erhitzen von Methylbenzanthron mit Schwefel[6] entsteht ein Farbstoff, dem schon die Erfinder (Ciba) die Konstitution (I) zuwiesen und der als Cibanonblau 3 G im Handel ist. Es wurde weiter gefunden, daß man vom Benzanthron zu demselben Farbstoff durch folgende durchsichtige Darstellungsweise[7] kommen kann:

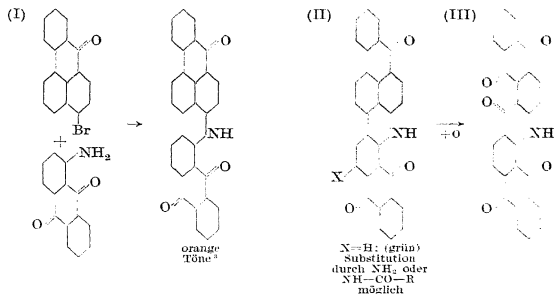
Br + HS—CH_2—COOH → S—CH_2—COOH → S—CH—COOH + S—CH—COOH —($-2\,CO_2$, $+2\,O$, $-4\,H$)→ S—C S—C O

Endlich ist die Herstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe noch durch Verschmelzen von 1-Anthrachinonyl-6-amino-benzanthron[8] gelungen, wobei die Möglichkeit besteht, daß noch ein Carbazolringschluß eingetreten ist:

[1] DRP. 436525 (I.G.) Frdl. **15**, 741. — DRP. 445729 (I.G.) Frdl. **15**, 742. — [2] DRP. 436828 (I.G.) Frdl. **15**, 766. — DRP. 514433 (I.G.) Frdl. **17**, 1355. — [3] DRP. 442511 (I.G.) Frdl. **15**, 772. — [4] DRP. 402641 (B) Frdl. **14**, 895. — Einwirkung von Hydroxylamin (Aminoderivate [?]). DRP. 393268 (B) Frdl. **14**, 894, graue Töne. — DRP. 503163 (British Dyestuffs Corp.) Frdl. **17**, 1356 (Aminooxydibenzanthrone). — [5] DRP. 448908 (Ciba) Frdl. **15**, 759. — DRP. 226215 (B) Frdl. **9**, 1200. — [6] DRP. 209351 (Ciba) Frdl. **9**, 836. — DRP. 243751 (Ciba) Frdl. **10**, 684. — DRP. 254098 (Ciba) Frdl. **11**, 699. — [7] DRP. 483154 (I.G.) Frdl. **16**, 1490. — v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63** A, 128 (1930). — DRP. 502042 (I.G.) Frdl. **17**, 1311. — [8] DRP. 489957 (I.G.) Frdl. **16**, 1523.

NH — O= =O O NH — O= =O O O —NH— O O + → → (?) O O =O O= =O NH — NH O= =O O —NH—

Ähnliche Farbstoffe sind natürlich auch in der Isodibenzanthronreihe[1] möglich.

Aber die Verkettung von Aminoanthrachinonresten[2] kann auch in anderer Weise erfolgen. Es sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden z. B. (I).

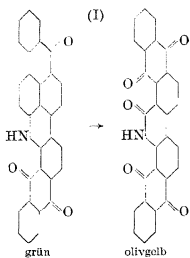
(I) O Br + NH_2 O O → O NH O O orange Töne[3]

(II) O NH O X O X=H: (grün) Substitution durch NH_2 oder NH—CO—R möglich → +O (III) O O O NH O O

Die weitere Kondensation[4] führt zu gelbbraun bis grünen Tönen (II).

Die Behandlung mit Oxydationsmitteln[5] führt von dem Farbstoff zu dem 1-2-5-6-Diphthaloylacridon (III), so daß wohl die Konstitution für den Farbstoff mit X = H sicher steht.

[1] DRP. 501625 (I.G.) Frdl. **17**, 1362. — [2] Die Verkettung mit Pyrazolanthronresten wird bei dieser Gruppe besprochen. — [3] DRP. 461381 (I.G.) Frdl. **16**, 1519. — [4] DRP. 504016 (I.G.) Frdl. **17**, 1372. — DRP. 507344 (I.G.) Frdl. **17**, 1373. — DRP. 509422 (I.G.) Frdl. **17**, 1376. — [5] DRP. 507344 (I.G.) Frdl. **17**, 1373.

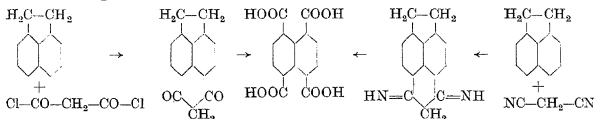
(I)

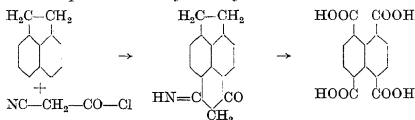
grün → olivgelb

Grüne Töne sind weiter mit dem isomeren Farbstoff[1] (I) erhalten worden, dessen Konstitution ebenfalls durch einen Abbau[2] erhärtet ist.

Es seien noch Farbstoffe mit 1-2-Benzanthrachinonresten[3] erwähnt, die in zwei Gruppen möglich sind.

Anhang. Farbstoffe aus Naphthalin 1-4-5-8-tetracarbonsäure, aus Perylentetracarbonsäure und aus Benzanthron-peri-dicarbonsäure.

Die Naphthalin-1-4-5-8-tetracarbonsäure kann z. B. dargestellt werden aus Acenaphthen mit Malonylchlorid oder Malonitril über das Periacenaphthenindandion[4]:

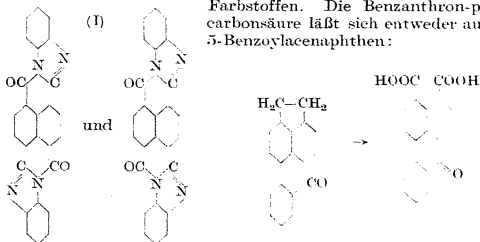
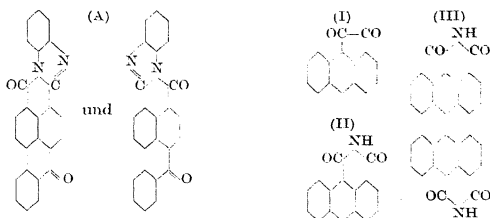
H_2C—CH_2 + Cl—CO—CH_2—CO—Cl → H_2C—CH_2, OC—CH_2—CO → HOOC COOH, HOOC COOH ← H_2C—CH_2, HN=C—CH_2—C=NH ← H_2C—CH_2 + NC—CH_2—CN

ferner aus Acenaphthen mit Cyanacetylchlorid[5]:

H_2C—CH_2 + NC—CH_2—CO—Cl → H_2C—CH_2, HN=C—CH_2—CO → HOOC COOH, HOOC COOH

endlich aus Dihalogen-1-4- oder 1-5-naphthalindicarbonsäure[6] über die Cyanverbindungen.

Die Kondensation mit o-Diaminen[7] führt zu Naphthoylenbisarylimidazolen, z. B. [(I), S. 193].

Die Trennung der Isomeren[8] ist durchgeführt, ebenso ist die Halogenierung[9] und Nitrierung[10] beschrieben.

[1] DRP. 212471 (B) Frdl. **9**, 834. — [2] DRP. 499352 (I.G.) Frdl. **17**, 1384. — [3] DRP. 513046 (I.G.) Frdl. **17**, 1378. — DRP. 516784 (I.G.) Frdl. **17**, 1380. — [4] DRP. 439511 (I.G.) Frdl. **15**, 294. — DRP. 557665 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 3627. — DRP. 566154 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 445. — E.P. 359201 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 1514 und Z. 393158 (I.G.) Chem Zbl. **1933 II**, 1435. — [5] DRP. 547643 (I.G.) = E. P. 342379 (I.G.) Chem. Zbl. **1931 II**, 639 und Z. 557621 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 2730. — DRP. 561080 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 447. — [6] E. P. 362906 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 I**, 2238. — [7] DRP. 430632 (I.G.) Frdl. **15**, 788. — DRP. 456236 (I.G.) Frdl. **16**, 1363. — DRP. 522173 (I.G.) Frdl. **17**, 1415. — DRP. 523521 (I.G.) Frdl. **17**, 1417. — DRP. 517195 (I.G.) Frdl. **17**, 1419. — DRP. 507832 (I.G.) Frdl. **17**, 1221. — [8] DRP. 536911 (I.G.) = E. P. 341357 Chem. Zbl. **1931 I**, 2808. — DRP. 538314 (I.G.) = E. P. 353124 Chem. Zbl. **1931 II**, 2225. — DRP. 567210 (I.G.) = E. P. 364050 Chem. Zbl. **1932 II**, 1527. — DRP. 576132 (I.G.) = E. P. 369604 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 626. — [9] DRP. 438197 (I.G.) Frdl. **15**, 789. — [10] DRP. 513690 (I.G.) Frdl. **17**, 1422.

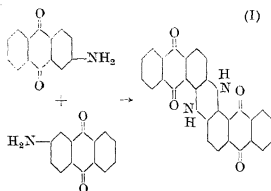
Die Kondensation der Perylen-3-4-9-10-tetracarbonsäure, deren Darstellung oben beschrieben ist, mit Aminen[1] führt zu roten bis blauen Farbstoffen. Die Benzanthron-peri-dicarbonsäure läßt sich entweder aus dem 5-Benzoylacenaphthen:

oder aus 4-Benzoyl-1-8-naphthalsäure[2] gewinnen, die Farbstoffe mit o-Diaminen[3] gehen im Ton von Orange bis Braun und Scharlach, z. B. (A):

Aus Aceanthrenchinon (I) kann 1-9-Anthracendicarbonsäureimid (II) erhalten werden, das beim Schmelzen mit Kali in das Aceanthrengrün[4] übergeht (III).

Gruppe des Indanthren, Flavanthren und Pyranthron.

Anhang. Dianthrone.

Das Indanthren (Bohn[5], 1901) entsteht durch Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Kali auf 200—250° unter Zusatz von Kalium-

[1] DRP. 386057 (K) Frdl. **14**, 484. — DRP. 412122 (K) Frdl. **15**, 778. — DRP. 502352 (I.G.) Frdl. **17**, 1395. — [2] DRP. 494111 (I.G.) Frdl. **16**, 1441. — [3] DRP. 503404 (I.G.) Frdl. **17**, 1386. — [4] Kardos: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2086 (1913). — Liebermann, Kardos: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1203 (1914). Die Konstitution ist dort nicht richtig angegeben. — [5] Die Absicht des Erfinders war ursprünglich auf die Darstellung eines Anthrachinonindigos gerichtet.

(I)

nitrat. Es treten dann, wie Scholl[1] in Gemeinschaft mit dem Entdecker fand, 2 Moleküle zusammen zu einem N-Dihydro-1-2-2′-1′-anthrachinonazin (I).

Die Bildung[2] läßt sich, wie folgt, verständlich machen:

(Fußnoten siehe S. 195.)

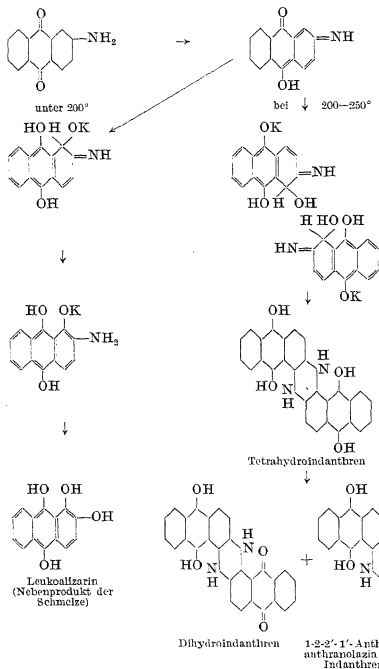
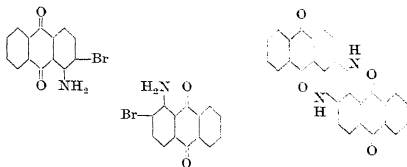
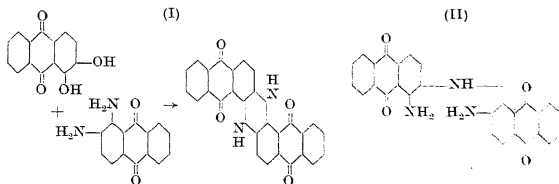
unter 200°

bei 200—250°

Tetrahydroindanthren

Leukoalizarin (Nebenprodukt der Schmelze)

Dihydroindanthren

1-2-2′-1′-Anthrahydrochinon-anthranolazin[3] (nicht mehr zu Indanthren oxydierbar)

Diese Konstitution ist sichergestellt durch die Bildung[1] des Indanthrens aus 1-Amino-2-bromanthrachinon beim Erhitzen mit Kupfersalzen und Natriumacetat:

weiter aus 1-2-Dioxy-anthrachinon und 1-2-Diamino-anthrachinon (I).

Ferner können Indanthrene aus Anthrimiden durch Nitrieren, Reduktion und Abspaltung von Ammoniak dargestellt werden, z. B. (II).

Endlich ist noch eine sehr interessante Synthese[2] gefunden worden, welche der Bearbeitung der Indigosole (s. unter indigoide Farbstoffe) ihre Entstehung verdankt (Schirmacher):

[1] Diese wichtige Reaktion, welche auch zu Anthrimiden führt, wurde von Unger und Kugel aufgefunden, vgl. R. E. Schmidt: Z. angew. Chem. **41**, 80 (1928). — [2] DRP. 461500 (I.G.) Frdl. **16**, 1011. — DRP. 470809 (I.G.) Frdl. **16**, 1316. — DRP. 476811 (I.G.) Frdl. **16**, 1317.

(Fußnoten von S. 194.)

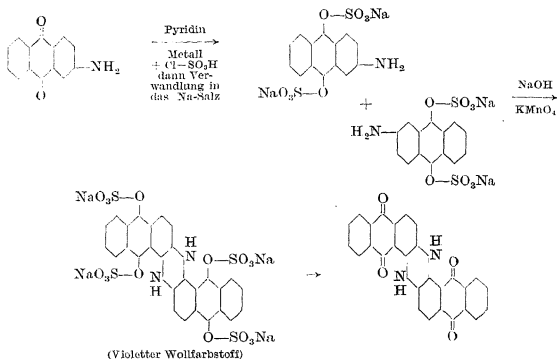
[1] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3410 (1903). — Scholl, Berblinger: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3427 (1903). — Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3710 (1903). — Scholl, Berblinger, Mansfeld: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 320 (1907). — Scholl, Steinkopf, Kabacznik: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 390 (1907). — Scholl, Berblinger: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 395 (1907). — Scholl, Stegmüller: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 924 (1907). — Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 933 (1907). — Scholl, Edlbacher: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1727 (1911). — Scholl, Eberle, Monatsh. Chem. **32**, 1035 (1911). — Scholl, Eberle, Tritsch: Monatsh. Chem. **32**, 1043 (1911). — [2] Schwenk: Chem.-Ztg. **52**, 45, 62 (1928). Vgl. Scholl, Eberle: Monatsh. Chem. **32**, 1035 (1911) und DRP. 239111 (By) Frdl. **10**, 697. — [3] DRP. 347692 (M) Frdl. **13**, 432.

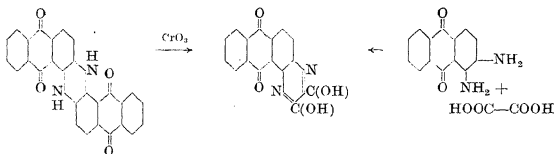
Pyridin →
Metall + $Cl-SO_3H$ dann Verwandlung in das Na-Salz

$O-SO_3Na$ ... NH_2 ... NaO_3S-O + $O-SO_3Na$ H_2N ... $O-SO_3Na$

NaOH / $KMnO_4$ →

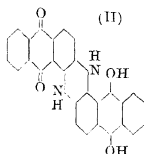
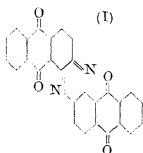
NaO_3S-O ... H N $O-SO_3Na$ NaO_3S-O N H ... $O-SO_3Na$

(Violetter Wollfarbstoff)

Der Abbau des Indanthrens führt zu einem Dioxy-anthrachinoxalinchinon, das andererseits aus 1-2-Diamino-anthrachinon und Oxalsäure erhalten werden konnte:

CrO_3 → N C(OH) C(OH) ← NH_2 NH_2 + HOOC—COOH

In der Indanthrenschmelze befindet sich ein zweiter wenig wertvoller braun küpender blauer Farbstoff, dessen Konstitution nicht bekannt geworden ist.

Das Indanthren ist eine ungemein beständige Verbindung, welche an der Luft bis auf 470°, mit geschmolzenem Kali bis auf 300° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

(I) (II)

H N OH N H OH

Durch Oxydation geht es in das 1-2-2'-1'-Anthrachinonazin [(I), S. 196] über, welches von grüngelber Farbe ist (Farbaufhellung) und das Bestreben zeigt, sich in den blauen Farbstoff zurückzuverwandeln.

Durch Reduktion in alkalischer Lösung erhält man zuerst eine Leukoverbindung, welche der Formel [(II), S. 196] entspricht und eine blaue Küpe darstellt. Die Reduktionsprodukte sind von Scholl[1] genau untersucht und bis auf die Stammverbindung (I) zurückverfolgt worden. Im ganzen sind 11 Reduktionsprodukte feststellbar[2].

(I)

N

N

Das Indanthren kommt als Indanthrenblau RS (B) in den Handel, die Echtheitseigenschaften sind ganz ausgezeichnet, nur die Chlorechtheit ist nicht groß, wird aber verbessert durch Reinigung[3] des Farbstoffes, sei es durch fraktionierte Fällung aus Schwefelsäure oder Oxydation der Beimengungen mit Braunstein. Sehr reine Indanthrenblaumarken sind unter dem Namen Indanthrenbrillantblau im Handel.

Halogenderivate besitzen den Vorzug größerer Chlorechtheit, solche sind Indanthrenblau GC (Dibrom-indanthren), GCD (Dichlorderivat), ferner sind erwähnenswert das N-Monomethylderivat [Indanthrenblau RK (I.G.)] und ein Diamino-dichlorderivat [Indanthrengrün BB (I.G.)].

Die auffallende Tatsache, daß das Oxydationsprodukt des Indanthrens, das Anthrachinonazin, von grüngelber Farbe ist, erklärt sich so, daß bei der Reduktion des Azins aus den Azingruppen zwei stark auxochrome Iminogruppen entstehen. Diese Beobachtung hat Scholl[4] in dem Gesetz zusammengefaßt:

„Wenn Chromogene, welche mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert oder verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein."

(II)

O

H

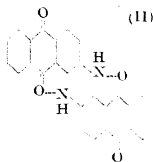
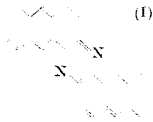
N...O

O...N

H

O

Andererseits könnte auch das Azin als Gelb zweiter Ordnung aufgefaßt werden. Endlich ist für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wie für die Festigkeit des Indanthrenmoleküls die Vorstellung nicht von der Hand zu weisen, daß der Farbstoff als innere Komplexverbindung[5] aufzufassen sei (II).

Flavanthren. Dieser Farbstoff bildet sich in der Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons bei Temperaturen oberhalb 270° (Bohn), am besten durch Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Antimon-

[1] Scholl, Edlbacher: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1727 (1911). — [2] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 933 (1907). — [3] Z. B. DRP. 421206 (B) Frdl. **14**, 1494. — DRP. 498292 (I.G.) Frdl. **17**, 1214. — [4] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3426 (1903). Vgl. auch Willstätter, Kalb: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3763 (1904). — [5] Näheres über solche Vorstellungen s. bei Indigo, Farbe und Konstitution.

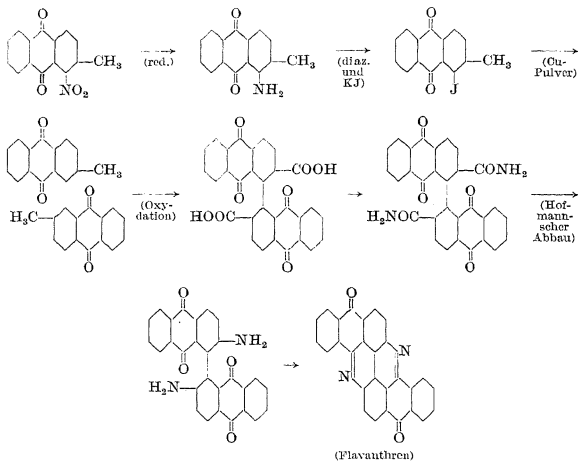
pentachlorid in Nitrobenzollösung. Seine Konstitution ist von Scholl[1] erkannt und durch folgende Synthese sichergestellt worden:

$-CH_3$ (red.) $-CH_3$ (diaz. und KJ) $-CH_3$ (Cu-Pulver)

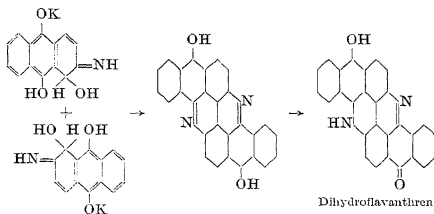
NO_2 NH_2 J

$-CH_3$ H_3C- (Oxydation) $-COOH$ $HOOC-$ → $-CONH_2$ H_2NOC- (Hofmannscher Abbau)

$-NH_2$ H_2N- → N N

(Flavanthren)

Die Bildung[2] in der Kalischmelze läßt sich, wie folgt, erklären:

OK =NH HO H OH + HO H OH HN= OK → OH N N OH → OH N HN O

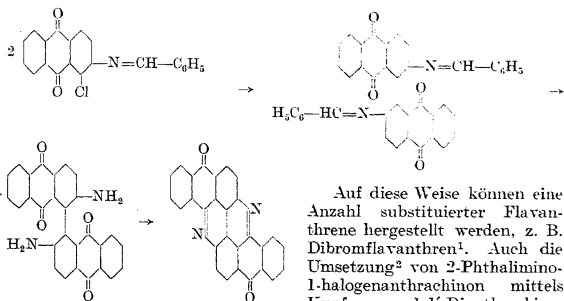
Dihydroflavanthren

Die Darstellung kann weiter aus 1-Chlor-2-benzyliden-amino-anthrachinon erfolgen:

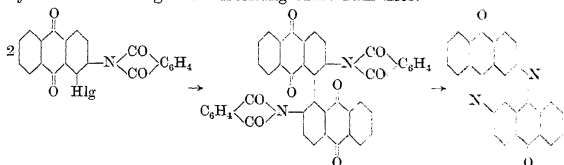
---

[1] Scholl: Ber. dtsch. chem Ges. **40**, 1691 (1907). Weitere Literatur Holdermann, Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 340 (1910). — [2] Schwenk: Chem.-Ztg **52**, 45, 62 (1928).

2 [1-Chlor-2-benzylidenaminoanthrachinon] →

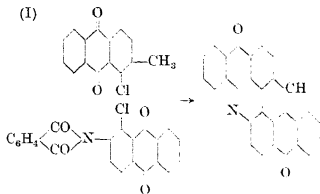
[Formel: 2,2'-Bis(benzylidenamino)-1,1'-dianthrachinonyl] →

[Formel: 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl] → [Formel: Flavanthren]

Auf diese Weise können eine Anzahl substituierter Flavanthrene hergestellt werden, z. B. Dibromflavanthren[1]. Auch die Umsetzung[2] von 2-Phthalimino-1-halogenanthrachinon mittels Kupfer zum 1-1'-Dianthrachinonylderivat und folgende Verseifung führt zum Ziel:

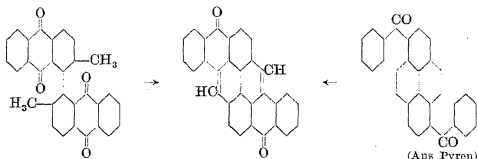
2 [2-Phthalimino-1-halogenanthrachinon, Hlg] → [Formel: 2,2'-Diphthalimino-1,1'-dianthrachinonyl] → [Formel: Flavanthren]

Das Flavanthren, welches als Indanthrengelb G (B) im Handel ist und echte rein gelbe Töne liefert, geht beim Verküpen in eine blaue Dihydroverbindung über (Formel s. oben), bei weiterer Reduktion entstehen sechs andere Reduktionsprodukte[3]. Für die blaue Dihydroverbindung ist eine aminophenolartige Struktur anzunehmen.

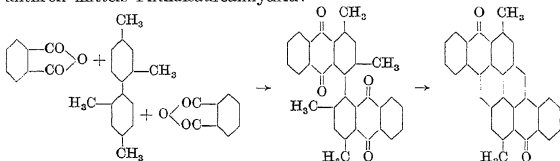
Auch die Farbe der Flavanthren-Reduktionsprodukte fügt sich dem oben angeführten Gesetze von Scholl ein.

Zwischen dem Flavanthren und dem zu erwähnenden Pyranthron steht das Pyranthridon[4], das aus 1-Chlor-2-methylanthrachinon und 1-Chlor-2-benzyliden-aminoanthrachinon oder 1-Chlor-2-phthaliminoanthrachinon gewonnen wird, z. B. (I).

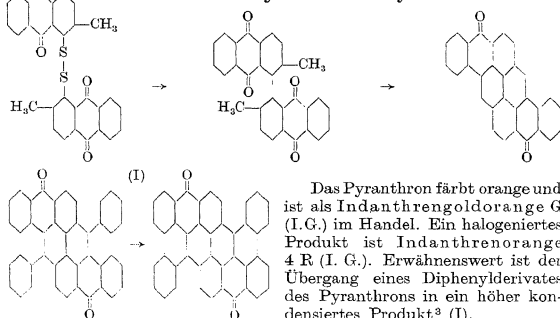
(I) [Formel: 1-Chlor-2-methylanthrachinon + 1-Chlor-2-phthaliminoanthrachinon] → [Formel: Pyranthridon]

[1] Vgl. z. B. DRP. 456584 (I.G.) Frdl. **16**, 1324 (Dimethoxyflavanthren: rot). — [2] DRP. 558474 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 2737. — DRP. 560237 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 3630 und Z. DRP. 563079 Chem. Zbl. **1933 I**, 1024. — DRP. 564788 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 620. — [3] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2304 (1903). — Scholl, Neovius: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2534 (1903). — [4] Scholl, Dischendorfer: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 441 (1918). — DRP. 567755 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 620. — DRP. 569878 (I.G.) Chem. Zbl. **1933 II**, 620.

Zu stickstofffreien Küpenfarbstoffen gelangt man in dieser Gruppe, wenn man ein Dimethyl-dianthrachinonyl (aus Halogenmethyl-anthrachinon mit Kupferpulver entstanden) mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt. Man erhält so das Pyranthron[1], welches auch aus Pyren durch Einwirkung von Benzoylchlorid und nachfolgendes Verbacken mit Aluminiumchlorid entsteht:

O O CO
—CH_3 CH
O O → HC ←
H_3C—
CO
O O (Aus Pyren)

Eine weitere Synthese führt vom Dixylyl aus zum Dimethyl-pyranthron mittels Phthalsäureanhydrid:

CH_3 O CH_3 O CH_3
—CO>O + —CH_3 —CH_3
—CO O
H_3C— + O<OC— → H_3C— →
OC—
CH_3 H_3C O H_3C O

Interessant ist die Bildung[2] aus Dimethyl-dianthrachinonyl-disulfid mittels Kupfer und folgender Kondensation des entstandenen Dimethyldianthrachinonyls:

O O O
—CH_3 —CH_3
O S
S O → O O →
H_3C— H_3C—
O O O

O (I) O
→
O O

Das Pyranthron färbt orange und ist als Indanthrengoldorange G (I.G.) im Handel. Ein halogeniertes Produkt ist Indanthrenorange 4 R (I. G.). Erwähnenswert ist der Übergang eines Diphenylderivates des Pyranthrons in ein höher kondensiertes Produkt[3] (I).

---

[1] Scholl: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 346 (1910); **44**, 1448 (1911). — [2] DRP. 362984 (Kopetschni) Frdl. **14**, 853. — [3] DRP. 470502 (I.G.) Frdl. **16**, 1402.

ms-Benzdianthron, ms-Naphtho-dianthron, allo-ms-Naphtho-dianthron und ms-Anthra-dianthron.

Das Dianthrachinonyl läßt sich weiter verknüpfen, wenn man es mit Kupferpulver in konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Man erhält so ms-Benzdianthron oder Helianthron[1], das nur sehr geringe Verwandtschaft zur Faser hat, von gelber Farbe ist und eine smaragdgrüne Küpe gibt (I).

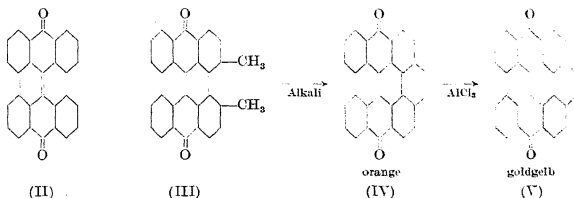
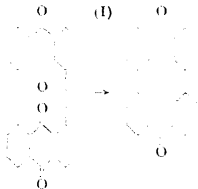
Die Halogenierung[2] liefert gelbe Küpenfarbstoffe, weitere Umsetzung der Halogenierungsprodukte ist möglich.

Mit Aluminiumchlorid oder durch Belichtung erhält man aus ms-Benzdianthron ms-Naphtho-dianthron[1] (II), das sich nur unter Zusatz von Zinkstaub zum Natriumhydrosulfit verküpen läßt und gelb anfärbt. Die Halogenierung und Umsetzung mit α-Aminoanthrachinonen[3] führt zu rotvioletten bis grünen Tönen.

(I)

CH_3 CH_3 Alkali AlCl$_3$

orange goldgelb

(II) (III) (IV) (V)

Das 2-2'-Dimethyl-ms-Benzdianthron (III) läßt sich durch alkalische Kondensation in das allo-ms-Naphtho-dianthron[4] (IV) umwandeln, letzteres mittels Aluminiumchlorid in das ms-Anthra-dianthron[5] (V).

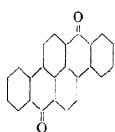
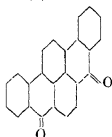
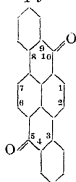
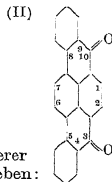
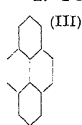
ms-Anthra-dianthron ist wie allo-ms-Naphtho-dianthron gleichzeitig ein Pyren- und ein Perylenderivat.

allo-ms-Naphtho-dianthrone lassen sich halogenieren[6] und dann mit α-Aminoanthrachinonen[7] umsetzen, wobei z. B. dunkelblau färbende Farbstoffe entstehen. Auch ms-Anthra-dianthrone lassen sich halogenieren[8] und mit α-Aminoanthrachinonen[9] umsetzen (violette, rotbraune bis blauschwarze Töne).

Die Nitrierung[10] aller dieser Dianthrone ist ebenfalls beschrieben.

[1] Scholl, Mansfeld: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1734 (1910). Vgl. auch Athee, Perkin: J. chem. Soc. London **1931**, 144. — [2] DRP. 457687 (I.G.) Frdl. **16**, 1302. — DRP. 471039 (I.G.) Frdl. **16**, 1293. — [3] DRP. 468577 (I.G.) Frdl. **16**, 1301. — DRP. 508396 (I.G.) Frdl. **17**, 1260. — [4] DRP. 456583 (I.G.) Frdl. **16**, 1284. — [5] DRP. 457494 (I.G.) Frdl. **16**, 1294. — DRP. 485710 (I.G.) Frdl. **16**, 1286. — [6] DRP. 457493 (I.G.) Frdl. **16**, 1285. — [7] DRP. 475139 (I.G.) Frdl. **16**, 1296. — [8] DRP. 468988 (I.G.) Frdl. **16**, 1288. — [9] DRP. 470949 (I.G.) Frdl. **16**, 1289. — [10] DRP. 516399 (I.G.) Frdl. **17**, 1264.

Dibenzpyrenchinone. Diese Farbstoffe (Kränzlein) haben besondere Bedeutung für Druckzwecke, weil sie gut verküpbar und gut fixierbar sind und die Leukoverbindungen sich schnell zum Farbstoff oxydieren. Es sind zwei Möglichkeiten gegeben:

1. 3-4-8-9-Dibenzpyren-5-10-chinon (I).

(I) oder in anderer Form geschrieben:

(II) oder in anderer Form geschrieben:

2. 4-5-8-9-Dibenzpyren-3-10-chinon (Isodibenzpyrenchinon)(II).

(III) Man sieht an den beiden Formeln, daß die Verbindungen in ähnlichem Verhältnis zueinander stehen wie Dibenzanthron zu Isodibenzanthron, nur ist die Bezeichnung leider nicht im Einklang mit jener bei den genannten, weil das 5-10-Chinon als Isoverbindung bezeichnet sein müßte. Die obige Bezeichnung hat aber Eingang in die Literatur gefunden.

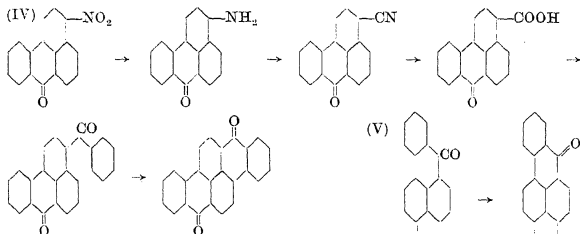
Beide Verbindungen sind Abkömmlinge des Pyrens (III).

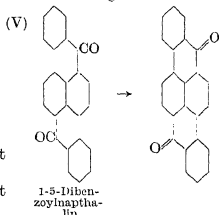
Gruppe I. 3-4-8-9-Dibenzpyren-5-10-chinon.

Solche Verbindungen sind erhältlich durch Behandeln von Benzanthron[1] mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei dahingestellt sei, ob sich nicht auch das Isomere der Gruppe II

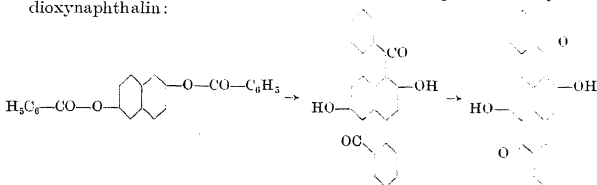
(IV) NO_2 → NH_2 → CN → COOH →

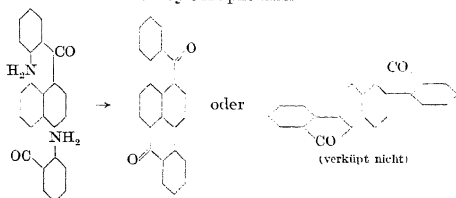
CO →

(V) CO, OC → 1-5-Dibenzoylnapthalin

in geringen Mengen bildet. Die Konstitution ist durch obige Synthese[2] (IV) sichergestellt.

Auch die nebenstehende Synthese[2] gibt eindeutig die Konstitution (V).

[1] DRP. 412053 (M) Frdl. **15**, 731. — DRP. 423283 (M) Frdl. **15**, 732. — Zuführung von Sauerstoff begünstigt die Reaktion: DRP. 423720 (M) Frdl. **15**, 733. — Umsetzung von Benzanthron mit Säureanhydriden: DRP. 430558 (M) Frdl. **15**, 734. — DRP. 446187 (M) Frdl. **15**, 739. — [2] DRP. 420412 (M) Frdl. **15**, 736. — [3] DRP. 426710 (M) Frdl. **15**, 736.

Eine Abart dieser Synthese ist die Umwandlung[1] von Diaroyl-2-6-dioxynaphthalin:

H_5C_6—CO—O— ... —O—CO—C_6H_5 → HO— ... —OH (CO, OC) → HO— ... —OH (O, O)

die also zu Oxyderivaten der Dibenzpyrenchinone führt, in denen sich die Oxygruppen durch Halogen[2] ersetzen lassen. Die Tetrazotierung von 1-5-Di-(o-aminobenzoyl)-naphthalin liefert entweder Dibenzpyrenchinon oder 1-2-5-6-Dibenzoylennaphthalin[3]:

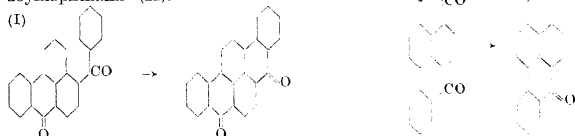
(H_2N, CO, NH_2, OC) → (O, O) oder (CO, CO) (verküpt nicht)

Homologe des Dibenzpyrenchinons lassen sich darstellen, ebenso halogenierte Derivate[4]. Letztere sind wieder der Umsetzung mit α-Aminoanthrachinonen[5] fähig.

Das Dibenzpyrenchinon und seine Halogenderivate färben gelb.

Gruppe II. 4-5-8-9-Dibenzpyren-3-10-chinon.

Diese Verbindung entsteht aus 2-Benzoylbenzanthron[6] (I) oder aus 1-4-Dibenzoylnaphthalin[7] (II).

(I) (CO, O) → (O, O)

(II) (CO, CO) → (O, O)

[1] DRP. 453280 (I.G.) Frdl. **16**, 1405. — DRP. 455955 (I.G.) Frdl. **16**, 1406. — [2] DRP. 453977 (I.G.) Frdl. **16**, 1407. — [3] DRP. 546226 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 128. — [4] Z. B. DRP. 430556 (M) Frdl. **15**, 738. — [5] DRP. 545000 (I.G.) Frdl. **17**, 1256. — [6] DRP. 542800 (I.G.) = E. P. 287050 Chem. Zbl. **1928 I**, 2999. — [7] Scholl, Neumann: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 118 (1922). Dort die irrtümliche Angabe, daß die Verbindung keine Verwandtschaft zur Faser habe. Vgl. auch DRP. 546226 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 128. Darstellung des Dimethylderivates aus 1-4-Di-(2-amino-5-methylbenzoyl)-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen (weinrot).

Auch hier lassen sich halogenierte Produkte[1] herstellen, welche mit Anilin, α-Aminoanthrachinonen oder 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd[2] umgesetzt werden können.

Das Isodibenzpyrenchinon färbt rot, die halogenierten Produkte gelb bis blaustichig rot.

Gruppe des Anthanthron. Das Anthanthron ist zuerst von Kalb[3] aus der 1-1′-Dinaphthyl-2-2′-dicarbonsäure bzw. aus 1-1′-Dinaphthyl-8-8′-dicarbonsäure gewonnen worden:

COOH, HOOC → O, O ← HOOC, COOH

Anthanthron

Die Zugänglichkeit des Anthanthrons ist viel später durch eine neue Reaktion[4] erleichtert worden, als es gelang, aus der 1-Nitrilo-naphthalin-8-sulfosäure, welche man leicht aus 1-Amino-naphthalin-8-sulfosäure erhält, durch eine Kalischmelze 1-Aminonaphthalin-8-carbonsäure (Naphthostyryl) zu gewinnen. Die Reaktion ist so zu deuten, daß sich aus gebildeten Carbonsäureamid schweflige Säure abspaltet:

H_2N SO_3H → NC SO_3H → H_2N—OC SO_3H →(+KOH) H_2N—OC OH SO_3K H H →($-H_2O$)

OC—NH SO_3H H H →($-KHSO_3$) OC—NH → HOOC NH_2 →(diazotiert (Cu-Salz)) HOOC COOH

Naphthostyryl

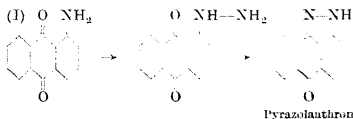
Die Umsetzung[5] zu der 1-1′-Dinaphthyl-8-8′-dicarbonsäure erfolgt durch Diazotieren und Behandeln mit ammoniakalischen Kupfersalzlösungen. Anthanthron färbt ein Orange, die Halogenierung[6] führt auch zu orangefarbigen Farbstoffen. Die Kondensation der halogenierten Derivate mit α-Aminoanthrachinonen[7] ist durchgeführt worden, ferner die Nitrierung und Reduktion der Nitroverbindungen zu Aminoverbin-

---

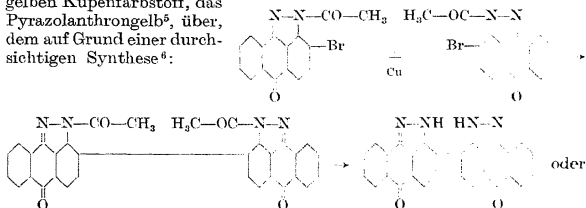
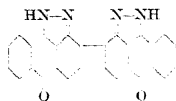
[1] DRP. 514974 (I.G.) Frdl. **17**, 1250. — [2] DRP. 545000 (I.G.) Frdl. **17**, 1256. — [3] Kalb: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1724 (1914). — DRP. 280787 (Kalb) Frdl. **12**, 498. — [4] DRP. 459404 (C) Frdl. **15**, 1809. — DRP. 441225 (C) Frdl. **15**, 1810 (Alkalischmelze). — DRP. 444325 (C) Frdl. **15**, 305. — DRP. 452063 (C) Frdl. **15**, 718. — [5] DRP. 445390 (C) Frdl. **15**, 300. — [6] DRP. 458598 (C) Frdl. **16**, 1410 u. a. — Reinigung DRP. 501493 (I.G.) Frdl. **17**, 1243. — [7] DRP. 485961 (I.G.) Frdl. **16**, 1422. — DRP. 487023 (I.G.) Frdl. **16**, 1424. — DRP. 507343

dungen[1], die Einführung von Oxygruppen[2] und die Behandlung von Anthanthronfarbstoffen mit Formaldehyd[3].

Die Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Echtheit aus.

Gruppe des Pyrazolanthrongelb. Der zugrunde liegende Anthrachinonabkömmling, das Pyrazolanthron, ist zuerst von R. E. Schmidt[4] dargestellt worden (I).

(I) Pyrazolanthron

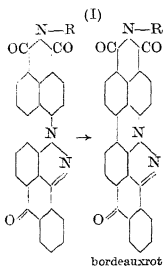
Bei der Behandlung mit Alkalien geht Pyrazolanthron in einen gelben Küpenfarbstoff, das Pyrazolanthrongelb[5], über, dem auf Grund einer durchsichtigen Synthese[6]:

oder

die obenstehende Formel erteilt wird. Die Alkylierungsprodukte[7] sind in zwei Formen (orange und rot) erhalten worden, wobei die Annahme gerechtfertigt ist, daß die Isomerie sich auf die oben geschilderte stützt. Die Reihe der roten Farbstoffe dürfte die wertvollere sein. Interessant ist, daß ein Chlor-N-methylpyrazolanthron bei der Reduktion ein Chlor-N-methylpyrazolanthrongelb[8] gibt, dieser Farbstoff kann in der Küpe gebildet werden.

Die Halogenierung der Farbstoffe[9] ist ebenfalls in der üblichen

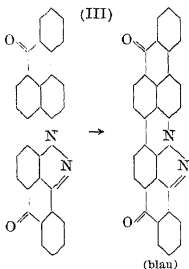
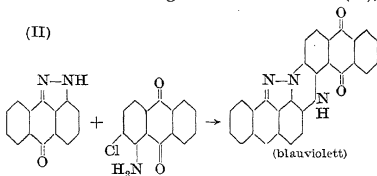
---

[1] DRP. 492446 (I.G.) Frdl. **16**, 1419. — DRP. 518231 (I.G.) Frdl. **17**, 1248. — [2] DRP. 507338 (I.G.) Frdl. **17**, 1246. — [3] DRP. 491426 (I.G.) Frdl. **16**, 1425. — [4] DRP. 163447, 171293 (By) Frdl. **8**, 301, 304. Vgl. auch Moehlau: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2233, 2244 (1912). — [5] DRP. 255641 (Gr-E) Frdl. **11**, 583. — [6] DRP. 457182 (I.G.) Frdl. **16**, 1371. Die seinerzeit von Gr-E zuerst angenommene Konstitution eines Indanthrenderivates (II) scheint der Farbstoff DRP. 454425 (I.G.) Frdl. **16**, 1330 zu besitzen (nach Houben, Anthracen und Anthrachinon, S. 770), welcher aus 2-Halogen-1-9-Pyrazolanthron mit Kupferpulver entsteht. Ein weiterer früherer und überholter Versuch der Konstitutionsaufklärung: F. Mayer, Heil: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2155 (1922). — [7] DRP. 359139 (Gr-E) Frdl. **14**, 886. Vgl. auch 301554 (Gr-E) Frdl. **13**, 407. — DRP. 302259/60 (Gr-E), Frdl. **13** 410. — Trennung der Alkylierungsprodukte: DRP. 458538 (I.G.) Frdl. **16**, 1371. — [8] DRP. 503403 (I.G.) Frdl. **17**, 1273. — [9] DRP. 420191 (Gr-E) Frdl. **15**, 705.

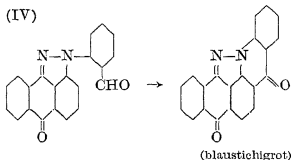
(II)

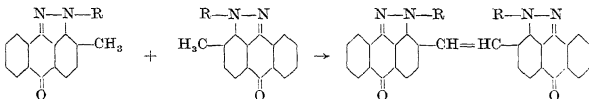
Weise durchgeführt worden, ebenso die Behandlung mit Formaldehyd[1] und Hydroxylamin[2].

Weitere Kondensationsprodukte des Pyrazolanthrons sind erhalten worden
mit Halogennaphthalimiden[3] (I),
mit 1-Amino-2-halogenanthrachinonen[4] (II),

(I) N—R OC CO O N N → N—R OC CO N N O bordeauxrot

(II) N—NH O + O Cl H_2N O → N—N N H O O (blauviolett)

mit Benzanthronabkömmlingen[5] (III) und mit o-Chlorbenzaldehyd[6] (IV).

(III) O N N O → O N N O (blau)

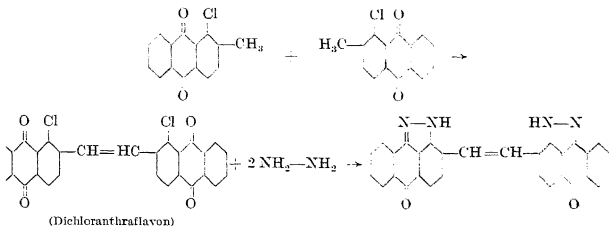
(IV) N—N— CHO O → N—N O O (blaustichigrot)

Die Umsetzung eines N-Alkyl-2-methylpyrazolanthrons mit Alkali führt dagegen zu einem Farbstoff[7], der als ein Abkömmling des Anthraflavons erkannt wurde:

N—N—R —CH_3 O + R—N—N H_3C— O → N—N—R —CH=HC— R—N—N O O

weil sich der gleiche Farbstoff nach der üblichen Synthese des Anthraflavons[8] wie folgt bilden ließ:

---

[1] DRP. 446931 (I.G.) Frdl. **15**, 705. — [2] DRP. 491427 (I.G.) Frdl. **16**, 1375. — [3] DRP. 491429 (I.G.) Frdl. **16**, 1365. — [4] DRP. 493813 (I.G.) Frdl. **16**, 1367. — DRP. 498067 (I.G.) Frdl. **17**, 1278. — [5] DRP. 468896 (I.G.) Frdl. **16**, 1454. — DRP. 490723 (I.G.) Frdl. **16**, 1368. — DRP. 516698 (I.G.) Frdl. **17**, 1287. — DRP. 518335 (I.G.) Frdl. **17**, 1290. — [6] DRP. 525217 (I.G.) Frdl. **17**, 1295. — [7] DRP. 517845 (I.G.) Frdl. **17**, 1275. — DRP. 520875 (I.G.) Frdl. **17**, 1276. — [8] DRP. 199756 (B) Frdl. **9**, 793. — Bohn: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1001 (1910). — Hepp, Uhlenhuth, Römer: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 709 (1913). — DRP. 267546 (M) Frdl. **11**, 709. Anthraflavon ist nicht lichtecht.

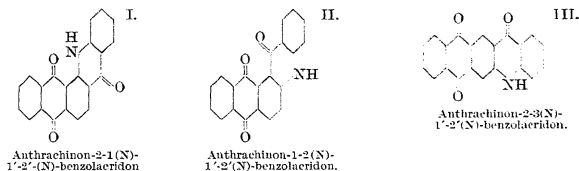
O Cl · CH₃ + H₃C · Cl O → ...

(Dichloranthraflavon) $+ 2\,NH_2—NH_2 \rightarrow$

Endlich bleibt erwähnenswert, daß auch Thiazolanthrone (Isothiazolanthrone) mit Alkalien in gelbe Küpenfarbstoffe[1] übergehen, denen wohl ähnliche Konstitution zukommt (I).

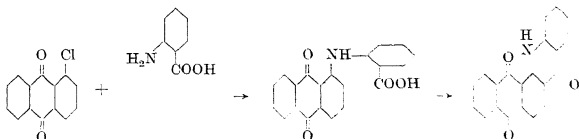
Gruppe der Anthrachinonacridone und -thioxanthone. Diese Farbstoffe enthalten neben Anthrachinonkernen noch einen oder auch mehrere Acridon- oder Thioxanthonringe. Bei den Acridonabkömmlingen sind folgende Grundtypen möglich:

I. Anthrachinon-2-1(N)-1'-2'-(N)-benzolacridon

II. Anthrachinon-1-2(N)-1'-2'(N)-benzolacridon.

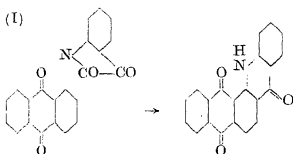
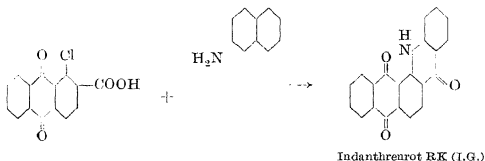
III. Anthrachinon-2-3(N)-1'-2'(N)-benzolacridon.

Nur die von der Formel I abgeleiteten sind wichtig.

Man erhält derartige Verbindungen durch Umsetzung von α-Chloranthrachinon mit o-Aminoarylcarbonsäuren[2], z. B.:

---

[1] DRP. 216306 (By) Frdl. **9**, 743. — Gattermann: Liebigs Ann. **393**, 192 (1912). — DRP. 343065 (Gr-E) Frdl. **13**, 411. — [2] Ullmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 536 (1910). — Ullmann, Sone: Liebigs Ann. **380**, 336 (1910). — Ullmann, Ochsner: Liebigs Ann. **381**, 1 (1911). — Ullmann, Dasgupta: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 553 (1914).

oder von Halogenanthrachinoncarbonsäuren mit Aminen, z. B.:

Indanthrenrot RK (I.G.)

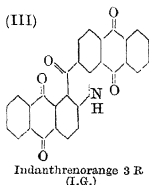
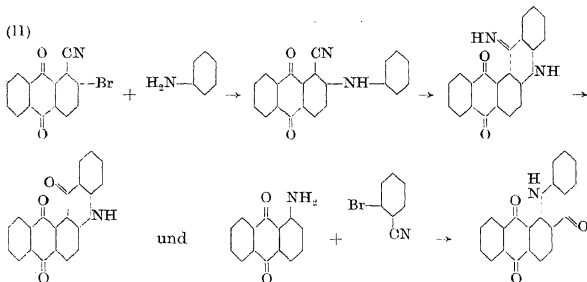
(I)

Weiter können auch N-Anthrachinonyl-isatine[1] in Acridone übergeführt werden (I).

Eine andere Darstellungsweise ist die Kondensation von o-Halogenanthrachinon-nitrilen[2] mit Aminen (II).

(II)

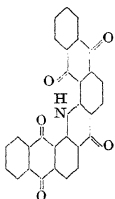
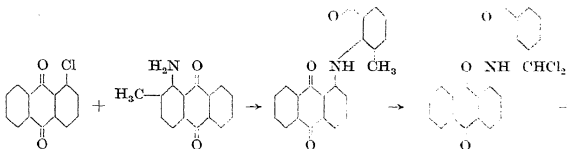
und

(III)

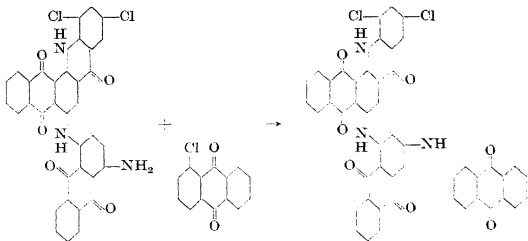
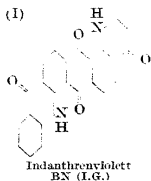
Indanthrenorange 3 R (I.G.)

Bei der Kondensation von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit 2-Aminoanthrachinon[3] und nachfolgendem Ringschluß erhält man einen orangefärbenden Farbstoff nebenstehender Konstitution (III).

Weiter ist noch die Kondensation von Halogenanthrachinonen mit o-Methyl-aminoverbindungen und folgender Halogenierung der Seitenkette des Kondensationsproduktes zu erwähnen. Bei der

[1] DRP. 286095 (By) Frdl. **12**, 471. — [2] Schaarschmidt: Liebigs Ann. **405**, 95 (1914). Dort auch Angaben über Farbe und Eigenschaften der Nitrile und Acridone u. a. m. — [3] DRP. 279867 (B) Frdl. **12**, 445.

Halogenierung entsteht zum Teil unmittelbar, zum Teil erst nach der Verseifung, das Acridon[1], z. B.:

Endlich können zwei Acridonringe mit einem Anthrachinonrest verflochten werden[2], z. B. (I).

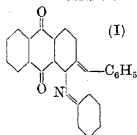
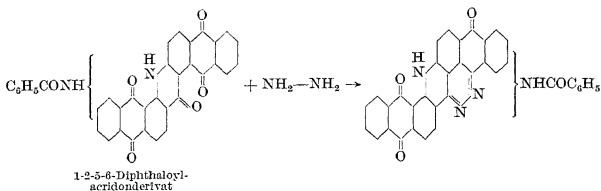
Bei der Halogenierung findet nur geringe Verschiebung des Farbtones statt. Der Eintritt von Amino- und Arylaminoresten (in p-Stellung zur Iminogruppe) kann die Töne bis graublau[3] verschieben. Auch der Austausch von Halogen gegen α-Aminoanthrachinonreste[4] ist studiert worden, ferner die Kombination von Acridon- und Carbazolringen[5], auch hier kann nochmals Austauch von Gruppen stattfinden, z. B.[6]:

(I) Indanthrenviolett BN (I.G.)

Endlich ist die Behandlung mit Hydrazin[7] beschrieben, wobei wohl eine neue Ringbildung eintritt:

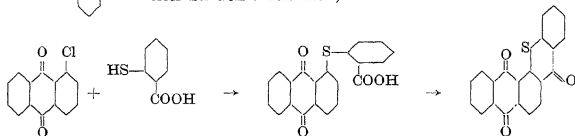
[1] DRP. 272296 (B) Frdl. **11**, 668. — DRP. 275671 (B) Frdl. **12**, 472. — DRP. 283724 (B) Frdl. **12**, 474. — [2] DRP. 234977 (B) Frdl. **10**, 713. — DRP. 503205 (I.G.) Frdl. **17**, 1227. — [3] Z. B. DRP. 475766 (I.G.) Frdl. **16**, 1351. — [4] DRP. 513045 (I.G.) Frdl. **17**, 1236. — [5] DRP. 465835 (I.G.) Frdl. **16**, 1329. — DRP. 509423 (I.G.) Frdl. **17**, 1401. — DRP. 513475 (I.G.) Frdl. **17**, 1403. — [6] DRP. 509424 (I.G.) Frdl. **17**, 1405. — [7] DRP. 477510 (I.G.) Frdl. **16**, 1352.

C_6H_5CONH + $NH_2—NH_2$ → $NHCOC_6H_5$

1-2-5-6-Diphthaloyl-acridonderivat

(I) C_6H_5

Hergestellt wurden ferner Kondensationsprodukte[1] aus o-Chlorbenzaldehyd und Amino-anthrachinonen und Acridinabkömmlinge[2] aus o-halogensubstituierten Aceto- und Benzophenonen, z. B. (I).

Thioxanthonderivate entstehen in analoger Reaktion zu den Acridonen, z. B.:

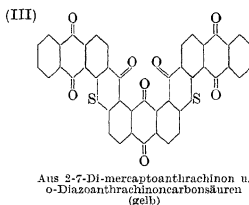
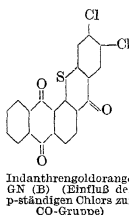
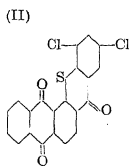
HS— COOH → COOH →

die Farbtöne liegen von orange bis gelb; z. B. mögen zwei halogenierte Farbstoffe[3] erwähnt werden (II).

(II)

Indanthrengelb GN (B)

Indanthrengoldorange GN (B) (Einfluß des p-ständigen Chlors zur CO-Gruppe)

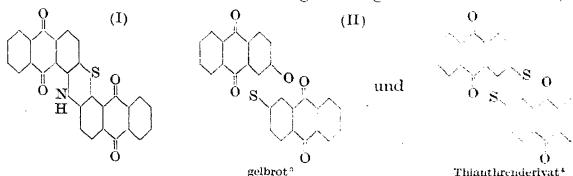
(III)

Aus 2-7-Di-mercaptoanthrachinon u. o-Diazoanthrachinoncarbonsäuren (gelb)

Derivate mit zwei Thioxanthonresten sind ebenfalls[4] dargestellt worden z. B. III), ebenso Thioxanthonderivate, welche noch Acridonringe enthalten[5].

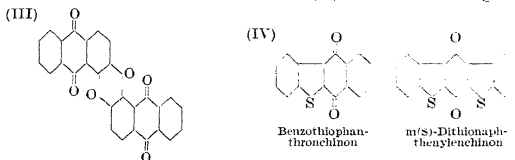
[1] Kalischer, F. Mayer: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1994 (1916). — F. Mayer, Stein: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1306 (1917). — F. Mayer, Levis: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1641 (1919). — F. Mayer, Bansa: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 16 (1921). — Hepp, Hartmann: vgl. F. Mayer, Stein: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1309 (1917). — Vgl. auch DRP. 517277 (I.G.) Frdl. **17**, 1231. — [2] F. Mayer, Freund, Pfaff, Wernecke: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2049 (1922). — [3] DRP. 243750 (B) Frdl. **10**, 726. — [4] DRP. 475688 (I.G.) Frdl. **16**, 1360. — [5] DRP. 516398 (I.G.) Frdl. **17**, 1407.

Anhang[1]. Auch Thiazinverbindungen[2] sind gewonnen worden z. B. (I).

(I) (II) und

gelbrot[3] Thianthrenderivat[4]

ebenso weiter die obenstehenden Derivate (II), ferner das Erwecogelb[5] (III).

(III) (IV)

Benzothiophanthronchinon m(S)-Dithionaphthenylenchinon

Der Ersatz eines Benzolringes durch den Thionaphthenrest[6] führt zu einer Reihe von Farbstoffen, deren Grundtypen die obigen (IV) sind.

Beide sind Wollküpenfarbstoffe, die Farbtöne gehen von gelb bis orange.

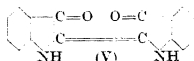
Indigoide Farbstoffe.

Dieser Name ist vom „Indigo“ abgeleitet, der lange Zeit nach Konstitution und Färbeeigenschaften eine Sonderstellung einnahm. Man hat in neuerer Zeit den Indigo als variationsfähiges Vorbild zum Aufbau für eine große Anzahl von Farbstoffen benutzt, die man als indigoide bezeichnet. Es werden daher neben dem Indigo alle Farbstoffe zu besprechen sein, welche einerseits durch Ersatz des Stickstoffes durch andere Atome und Atomgruppen im Indigomolekül entstehen, andererseits diejenigen Farbstoffe überhaupt, welche die Gruppen

OC—C=C—CO

als Bestandteil eines Moleküls enthalten, das aus zwei ringförmigen Komplexen aufgebaut ist.

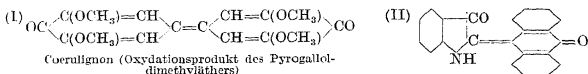
Einem Vorschlage Deckers[7] folgend kann man solche und ähnliche Verbindungen als „Zweikernchinone“ bezeichnen und sie nach Friedländer[8] teilen: einmal in Indigoide, bei welchen die Carbonylgruppen in 1-4-Stellung zueinander stehen, z. B. (V), ferner in Lignone,

C=O O=C
C═══C
NH (V) NH

[1] Die Thiazolverbindungen s. im Abschnitt „Schwefelfarbstoffe“. — [2] Z. B. DRP. 248171 (B) Frdl. **11**, 658. — [3] DRP. 235094 (By) Frdl. **10**, 744. — [4] Brass, Heide: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 104 (1924). — DRP. 362986 (Brass) Frdl. **14** 876. — [5] DRP. 257832 (E. Wedekind & Co.) Frdl. **11**, 660. — [6] F. Mayer: Liebigs Ann. **488**, 259 (1931). — DRP. 495976 (I.G.) Frdl. **16**, 1091. — DRP. 504248 (I.G.) Frdl. **17**, 1082. — [7] Decker: Liebigs Ann. **362**, 320 (1908). — [8] Friedländer: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1058 (1909).

bei welchen die Carbonylgruppen in 1-8-Stellung zueinander stehen, z. B. (I), und endlich in Indolignone, bei welchen die Carbonylgruppen in 1-6-Stellung zueinander stehen, z. B. (II).

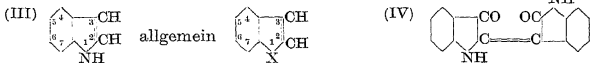
(I) $OC\langle{}^{C(OCH_3)=CH}_{C(OCH_3)=CH}\rangle C=C\langle{}^{CH=C(OCH_3)}_{CH=C(OCH_3)}\rangle CO$

Coerulignon (Oxydationsprodukt des Pyrogalloldimethyläthers)

(II)

Die hier betrachteten Farbstoffe sind mit wenigen Ausnahmen „indigoide", ihre Betrachtung erfolgt nach den Klassen:

1. symmetrische indigoide Farbstoffe:
   a) Indigo und Abkömmlinge;
   b) Thioindigo und Abkömmlinge.
2. unsymmetrische indigoide Farbstoffe:
   a) aus zwei Indolresten,
   b) aus zwei Thionaphthenresten,
   c) aus einem Indol und einem Thionaphthenrest,
   d) aus einem Indol bzw. Thionaphthenrest und einer zweiten anderen Komponente.

Zur Bezeichnung und Bezifferung ist zu bemerken, daß man die sauerstoffärmeren Mutterverbindungen, zugrunde legt (III), daher dem Indigo die Bezeichnung 2-2′-Bisindolindigo, dem Indirubin z. B. (IV) 2-3′-Bisindolindigo zuteil wird.

(III) allgemein (IV)

1. Symmetrische indigoide Farbstoffe.

a) Indigo und Abkömmlinge. Der Indigo, das Indigblau ist eine der ältesten bekannten organischen Verbindungen und war einer der geschätztesten Farbstoffe. Aus vielen Belegen geht hervor, daß die alten Völker mit seinem Gebrauch vertraut waren und seine wertvollen Eigenschaften kannten. Im 16. Jahrhundert kam er in Europa zur Verwendung, und man kann sagen, daß die neuzeitliche Bewegung in der Farbstoffindustrie, echte Färbungen herzustellen, den Indigo wieder als Ausgangspunkt und Vorbild genommen hat.

Vorkommen. Der Indigo findet sich als Glucosid — Indican $C_{14}H_{17}O_6N+3\,H_2O$ — in verschiedenen Pflanzen, vor allem der Indigofera tinctoria, Indigofera anil und der Isatis tinctoria. Die beiden ersteren gedeihen in den Tropen (Ostindien, China und Japan, Zentralamerika usw.), während die letztere, der Waid, seit dem 9. Jahrhundert in Frankreich und Deutschland angebaut wurde und infolge ihres geringen Indigogehaltes dem Wettbewerb des indischen Indigos zum Opfer fiel.

Die Indigosorten verschiedener Herkunft sind mit Rücksicht auf Beschaffenheit und Reinheit des Farbstoffes an Wert nicht gleich. Aus allen Pflanzen wird das Glucosid Indican[1] in Lösung gebracht,

[1] Synthese von Indican: Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 1937.

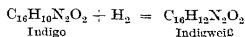
das mit Hilfe eines Enzyms in Indoxyl und Glucose zerfällt. Indoxyl oxydiert sich zu Indigotin, das ist Indigo (I). Daneben finden sich noch andere Verbindungen, Indigrot (Indirubin), Indigbraun, Indiggelb und Indigleim. Der Wert des aus Pflanzen gewonnenen Indigos richtet sich nach seiner Reinheit und seiner physikalischen Beschaffenheit, je nachdem diese ihn für die färberische Anwendung mehr oder weniger geeignet machen.

$$C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = \underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7ON} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

(I)

$$2\,\underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7ON} + O_2 = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}O_2N_2} + 2\,H_2O$$

Indigo nimmt leicht Wasserstoff auf und geht dabei in Indigweiß über:

$$\underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2 = \underset{\text{Indigweiß}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}$$

Beim Färben macht man von der leichten Wandelbarkeit in das lösliche Indigweiß und der Rückverwandlung in Indigo Gebrauch. Der Begriff „Küpenfarbstoffe“ leitet sich von diesem Vorgange ab, weil man unter Küpe ursprünglich das Gefäß, in welchem die Umwandlung sich abspielte, später die wässerige alkalische Lösung von Indigweiß selbst verstand. Heute ist der Begriff auf jede Lösung eines der Reduktion unterworfenen Küpenfarbstoffes übertragen. Bei der Bedeutung des Indigo als Farbstoff (Produktion um 1900 etwa 5 Millionen Kilogramm 100proz. Ware) lag der Versuch einer synthetischen Darstellung[1] nahe.

Zum Verständnis dieser nach langem Ringen von Erfolg gekrönten Bemühungen ist es zweckmäßig, erst die Konstitution des Indigos und die Beziehungen zu seinen Abbauprodukten zu erörtern.

Konstitution des Indigos. Die ersten Verbindungen, welche man durch Abbau aus Indigo erhielt, sind das Anilin (im Jahre 1841 von Unverdorben bei der trockenen Destillation des Indigos), die Anthranilsäure [beim Schmelzen des Indigos mit Kali (1841) von Fritzsche] und endlich das Isatin (bei der Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure durch Erdmann und Laurent[2]).

Derjenige Forscher, welcher, auf diesen wenigen Beobachtungen fußend, die Konstitution des Indigos ermittelte, die erste Synthese des Indigos im Jahre 1870 vollbrachte und schließlich die Wege für die technische Synthese ebnete, war A. v. Baeyer.

Gaben die Abbauprodukte Anilin und Anthranilsäure schon an, daß im Indigo der Benzolring mit den angedeuteten Seitenketten vorkommen müsse, so war der nächste Schritt, die Feststellung der Konstitution des Isatins aufzunehmen.

—C . . .
—N . . .

Die Arbeiten v. Baeyers über das Isatin sind ursprünglich von seinen Harnsäure-Untersuchungen ausgegangen und fußen auf der ihm aufgefallenen Ähnlichkeit zwischen Isatin und Alloxan. Die in der Harnsäuregruppe gesammelten Erfahrungen wurden übertragen, und es gelang ihm 1865/66 mit Knoop durch stufenweise Behandlung des

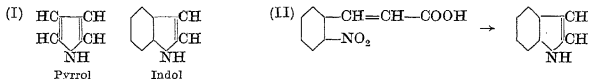
[1] Brunck: Die Entwicklung der Indigofabrikation. Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, Sonderheft Anlage V, LXXI (1900). — [2] v. Baeyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 2254 (1880); **33**, Sonderheft Anlage IV, LI (1900).

Isatins mit Reduktionsmitteln — zuerst Natriumamalgam und dann Zinn und Salzsäure — zwei Reduktionsprodukte des Isatins, das Dioxindol und das Oxindol, zu erhalten.

Das phenolartige Verhalten des Oxindols hatte ihn weiter veranlaßt, es als ein Phenol eines hypothetischen Indols zu betrachten. Um diese Muttersubstanz des Indigos aufzufinden, ging er vom Oxindol aus, das nur noch ein Sauerstoffatom enthielt. Nach halbjähriger vergeblicher Bemühung, ein passendes Reduktionsmittel aufzufinden, wurde er von Stahlschmidt, dem technischen Chemiker der Gewerbeakademie in Berlin, seinem Kollegen, auf den früher nur als Anstrichfarbe verwendeten Zinkstaub aufmerksam gemacht, der seit kurzer Zeit in der Technik als Reduktionsmittel benutzt wurde. Aber erst die Erhitzung von Oxindol mit Zinkstaub auf hohe Temperaturen brachte den gewünschten Erfolg — die wertvolle Zinkstaubmethode war damit erfunden. Der große Aufwand an Zeit und Arbeit lohnte sich zweifach, denn die Methode ist bis auf den heutigen Tag ein wertvolles Mittel für die Konstitutionsermittelung geblieben.

Das so erhaltene Indol wurde von ihm als ein Analogon des Pyrrols erkannt, und anschließend daran die Konstitution des Pyrrols ermittelt (I).

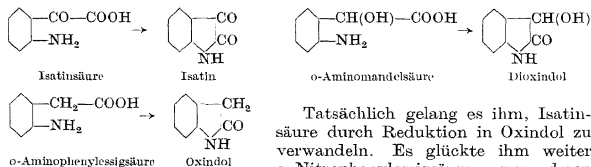
(I) HC—CH / HC CH / NH (Pyrrol) — CH / CH / NH (Indol)

(II) —CH=CH—COOH / $—NO_2$ → CH / CH / NH

Die synthetische Darstellung des Indols gelang 1869 durch Erhitzen von o-Nitrozimtsäure mit Kali und Eisenfeile (II).

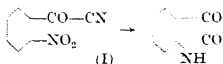
v. Baeyer fand weiter, daß Oxindol unmittelbar in Indol übergehen kann, wenn man Oxindol mittels Phosphorpentachlorid in Dichlorindol verwandelt und dieses mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Er glaubte, daß, wie Isatin das Anhydrid der Isatinsäure sein müsse, die Reduktionsprodukte des Isatins in der gleichen Beziehung zu den Reduktionsprodukten der Isatinsäure stehen könnten; diese Ansicht hat sich als richtig erwiesen und damit wurden die von Kekulé zuerst aufgestellten Formeln für Isatinsäure und Isatin (letzteres hatte v. Baeyer schon als o-Diketon erkannt und ihm eine der Kekuléschen späteren nahezu identische Formel gegeben) bestätigt:

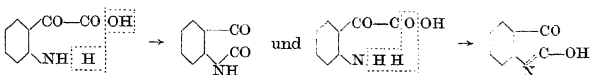
—CO—COOH / $—NH_2$ (Isatinsäure) → CO / CO / NH (Isatin)

—CH(OH)—COOH / $—NH_2$ (o-Aminomandelsäure) → CH(OH) / CO / NH (Dioxindol)

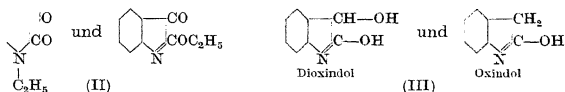
$—CH_2—COOH$ / $—NH_2$ (o-Aminophenylessigsäure) → CH_2 / CO / NH (Oxindol)

Tatsächlich gelang es ihm, Isatinsäure durch Reduktion in Oxindol zu verwandeln. Es glückte ihm weiter o-Nitrophenylessigsäure, um deren Darstellung sich Kekulé vergeblich bemüht hatte, zu erhalten und durch Reduktion in Oxindol zu verwandeln, das wieder durch Oxydation des daraus gewonnenen Amino-oxindols in Isatin überging.

So war zum ersten Male Isatin synthetisch (1878[1]) dargestellt worden und, da v. Baeyer bereits im Jahre 1870 Isatin durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Isatinchlorid und dieses durch Reduktion in Indigo hatte verwandeln können, die erste vollständige Synthese des Indigos erreicht. 1879 bestätigte dann Claisen die Isatinformel durch Synthese aus dem o-Nitrobenzoyl-cyanid (I).

—CO—CN, —NO_2 (I) → CO, CO, NH

Weitere Untersuchungen brachten v. Baeyer auf die später Tautomerie genannte Erscheinung, welche für das Isatin zwei Formen möglich erscheinen läßt:

CO—CO OH, NH H → CO, CO, NH und CO—C O OH, N H H → CO, C—OH, N

Ersetzt man in ihnen den Wasserstoff durch Radikale, so kann man stabile isomere Formen erhalten wie (II).

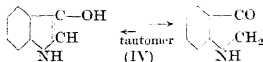
O, CO, N, C_2H_5 und CO, COC_2H_5, N (II)

CH—OH, C—OH, N Dioxindol und CH_2, C—OH, N Oxindol (III)

Es lag nahe, auch dem Dioxindol und Oxindol diese tautomeren Formen zuzubilligen (III).

Die Reduktion des Isatins erklärt sich demnach wie folgt:

CO, CO, NH (Isatin) → C—OH, C—OH, NH (Hydroisatin) → (umgelagert nach der Erlenmeyerschen Regel) CH—OH, CO, NH (Dioxindol) → CH_2, CO, NH (Oxindol)

1879 endlich haben Baumann und Tiemann das Indoxyl entdeckt. Aus dem Harn gewannen beide Forscher „Harnindican", das mit Säuren in Indoxyl und Schwefelsäure zerfällt. Sie stellten die richtige Formel für Indoxyl (IV) auf und zeigten, daß dieses durch Oxydation in Indigo übergeht.

C—OH, CH, NH ⇄ tautomer (IV) CO, CH_2, NH

v. Baeyer hat, nachdem er selbst die Synthese des Indoxyls ausgeführt hat, die Richtigkeit der Baumann-Tiemannschen Anschauung, die er anfänglich bekämpfte, zugeben müssen. Seine Synthese des Indoxyls ging von der Nitrozimtsäure aus:

[1] Die achtjährige Unterbrechung der Arbeiten v. Baeyers ist bedingt durch eine im Jahre 1869 erfolgte Veröffentlichung Kekulés, seines Lehrers, in der er Versuche zur synthetischen Darstellung des Isatins ankündigte. Als diese nach 8 Jahren zu keinem Ergebnis geführt hatten, nahm v. Baeyer die Indigoarbeiten wieder auf.

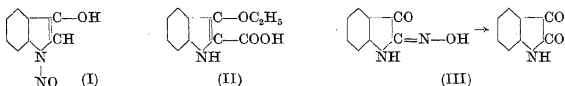
C_6H_4 —CH=CH—COOH / —NO_2 (o-Nitrozimtsäure) $\xrightarrow{(Br_2)}$ C_6H_4 —CHBr—CHBr—COOH / —NO_2 (o-Nitrodibromhydrozimtsäure) $\xrightarrow{(Alkali)}$

C_6H_4 —C≡C—COOH / —NO_2 (o-Nitrophenylpropiolsäure) $\xrightarrow{\text{(verestert)}}$ C_6H_4 —C≡C—$COOC_2H_5$ / —NO_2 (o-Nitrophenylpropiolsäureester) $\xrightarrow{\text{(Umlagerung)}}$ (kalte konz. Schwefelsäure)

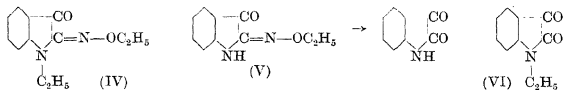
C_6H_4 —CO / C—$CO_2C_2H_5$ / N / ‖ / O $\xrightarrow{\text{(Reduktion)}}$ C_6H_4 —C—OH / ‖ / C—$CO_2C_2H_5$ / NH (Indoxylsäure-äthylester) $\xrightarrow{\text{verseift}}$

C_6H_4 —C—OH / ‖ / C—COOH / NH (Indoxylcarbonsäure) $\xrightarrow{\text{(Abspaltung von Kohlendioxyd)}}$ C_6H_4 —C—OH / ‖ / CH / NH (Indoxyl) oder C_6H_4 —CO / CH_2 / NH

Da das Indoxyl schon beim Stehen in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff in Indigo übergeht, so lag die Vermutung nahe, daß der Indoxylrest als solcher im Indigo enthalten und erhalten sei. Der Beweis ließ sich führen. Salpetrige Säure lieferte aus Indoxyl ein Nitrosamin, das v. Baeyer in folgender Weise (I) auffaßte, dieses kann in Indigo verwandelt werden. Äthylindoxylsäure (II) gibt fernerhin bei

C_6H_4 —C—OH / ‖ / CH / N / NO (I) C_6H_4 —C—OC_2H_5 / ‖ / C—COOH / NH (II) C_6H_4 —CO / C=N—OH / NH → C_6H_4 —CO / CO / NH (III)

der Behandlung mit salpetriger Säure unter Kohlensäure- und Alkoholabspaltung eine isomere Verbindung von Isonitrosocharakter, welche bei der Reduktion und darauffolgenden Oxydation Isatin gibt. Somit muß hier ein Isonitrosoderivat der tautomeren Form des Indoxyls vorliegen (III).

Durch erschöpfendes Äthylieren liefert aber die Isonitrosoverbindung einen Diäthyläther von der Konstitution (IV).

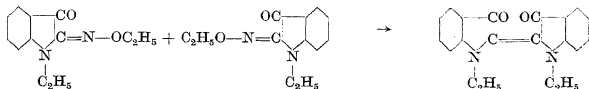
C_6H_4 —CO / C=N—OC_2H_5 / N / C_2H_5 (IV) C_6H_4 —CO / C=N—OC_2H_5 / NH (V) → C_6H_4 —CO / CO / NH C_6H_4 —CO / CO / N / C_2H_5 (VI)

Auch der Mono-äthyläther der Isonitrosoverbindung ist durch Äthylieren mit 1 Mol Äthylhalogenid erhältlich, er hat die Konstitution (V), weil die Stellung der Äthylgruppe durch die Leichtigkeit des Überganges in Isatin bewiesen erscheint. Aus dem Diäthyläther kann man einen N-Äthyläther der Konstitution (VI) erhalten, der mit dem O-Äthyläther

(aus Silbersalz und Halogenalkyl) (I) isomer ist.

Der N-Äthyläther läßt sich in das Oxim verwandeln (II).

Der Diäthyläther liefert durch Behandlung mit Reduktionsmitteln N-N'-Diäthylindigo:

(I) CO, $C—OC_2H_5$, N   (II) C=N—OH, CO, N, C_2H_5

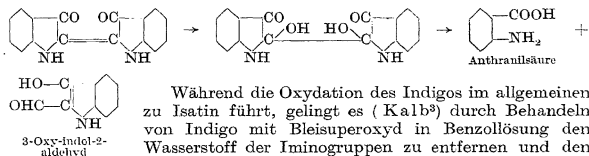
CO, $C=N—OC_2H_5$ + $C_2H_5O—N=C$, OC, N, C_2H_5, N, C_2H_5 → CO OC, C═C, N, N, C_2H_5, C_2H_5

Eine andere Deutung des Vorganges läßt sich, da die äthylierte Isonitrosogruppe abgespalten wird, nicht geben. Dann muß auch dem Indigo die Formel (III) zukommen, was mit seiner Entstehung aus o-o'-Dinitro-diphenylbutadiin im Einklang ist (IV).

CO OC, C═C, NH (III) NH C_6H_4 C≡C—C≡C C_6H_4, NO_2 O_2N (IV)

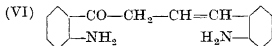
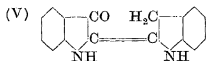
Der Indigo enthält die Iminogruppe und nach seiner Entstehung aus Diphenylbutadiin[1] die Atomgruppierung $C_6H_5—C—C—C—C—C_6H_5$.

Die richtige Konstitutionsformel des Indigos war damit aufgestellt, alle weiteren Synthesen und Umsetzungen erhärten sie, die Eigenschaften stimmen mit dieser Auffassung überein und die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution müssen auf Grund dieser Formel erklärt werden.

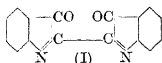
Die Aufspaltung des Indigos durch konzentrierte Kalilauge, die, schon von Fritzsche studiert, zur Anthranilsäure führt, läßt sich nach Friedländer[2] folgendermaßen deuten:

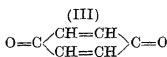
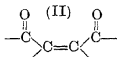
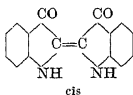
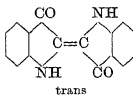
CO OC, C═C, NH NH → CO, C—OH HO—C, OC, NH NH → COOH, NH_2 Anthranilsäure + HO—C, OHC—C, NH 3-Oxy-indol-2-aldehyd

Während die Oxydation des Indigos im allgemeinen zu Isatin führt, gelingt es (Kalb[3]) durch Behandeln von Indigo mit Bleisuperoxyd in Benzollösung den Wasserstoff der Iminogruppen zu entfernen und den

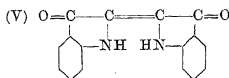
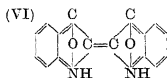
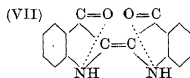
[1] Vielleicht wird aber hier zwischenzeitlich Indoxyl gebildet, so daß die Beweiskraft dieser Synthese von v. Baeyer überschätzt wurde. — [2] Friedländer: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1035 (1908). — Friedländer, Schwenk: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1971 (1910). — [3] Kalb: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3642, 3653 (1909); **44**, 1455 (1911); **45**, 2136 (1912). — Kalb, Bayer: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2150 (1912). Über eine Verbindung, welche als Desoxyindigo (V)

(V) CO H_2C, C═C, NH NH   (VI) $CO—CH_2—CH=CH$, NH_2 H_2N

aufgefaßt wird, vgl. Borsche, Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2854 (1921). — Die Einwirkung saurer Reduktionsmittel führt zu o-o'-Diamino-ω-styryl-acetophenon (VI) vgl. Madelung, Siegert: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 222 (1924).

Dehydroindigo (I) zu erhalten. Er ist von rotbrauner Farbe, offenbar weil die Auxochrome zerstört sind; daher erklärt sich die Farbaufhellung (Schollsches Gesetz), auch eine Farbe zweiter Ordnung könnte in Frage kommen.

CO OC C—C N (I) N

Farbe und Konstitution. Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Indigo nehmen die v. Baeyersche Strukturformel als sicher an und befassen sich nur mit der Frage, inwieweit diese Formel einen genügenden Ausdruck für die Farbe und die Eigenschaften des Indigos geben.

(II) O=C—C=C—C=O (III) O=C<CH=CH>C=O (CH=CH)

Daß drei Doppelbindungen in konjugierter Form (II) vorliegen, lehrt die Anschauung. Die Bezugnahme auf eine ähnliche Konstitution beim p-Chinon (III) scheint nicht unbedingt ausreichend. Es ist nun vor allem der Theorie nach möglich, daß der Indigo in der cis- und trans-Form auftrete (IV).

CO CO (IV) CO NH
C=C und C=C
NH NH NH CO
cis trans

v. Weinberg[1] hat darauf aufmerksam gemacht, daß das dem Indigo zugrunde liegende Dibenzoyläthylen (V) in der trans-Form gelb sei, die cis-Form farblos, und er versucht mit Hilfe seiner Vorstellungen die Farbvertiefung beim Indigo durch die Belastung infolge der Substitution und Kondensation zu erklären. Claasz[2] dagegen glaubt, die Farbstoffnatur auf die Anwesenheit eines stärkeren Chromophors zurückführen zu müssen und faßt den Indigo und alle ähnlich gebauten Farbstoffe als innere Ammoniumsalze auf, er gibt z. B. dem Indigo folgende Betainformel (VI), wobei man sich über die dann schwierige Erklärung seiner Unlöslichkeit hinwegsetzen muß.

O=C—C=C—C=O (V) O=C—C=C—C=O
H H —NH HN—
(Dibenzoyläthylen) (Indigo)

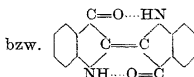
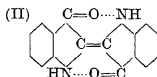
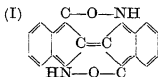
(VI) C C (VII) C=O O=C
O C=C O C=C
NH NH NH NH

Bedenken dagegen sind später von Lifschitz und Lourié[3] namentlich in spektralanalytischer Hinsicht geltend gemacht worden, diese Forscher fassen den Indigo als eine intramolekular-halochrome Verbindung auf (VII).

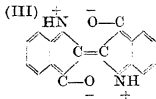
Madelung[4] lehnt auch diese Formel ab, und bringt für die Lösung der Frage, ob und welche Beziehungen zwischen den Carbonyl- und Iminogruppen des Indigos bestehen, neue Gesichtspunkte bei.

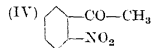
[1] v. Weinberg: Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 101. — [2] Claasz: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1015 (1912); **49**, 2079 (1916); hierzu auch Herzog: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 516 (1918). — [3] Lifschitz, Lourié: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 897 (1917). — [4] Madelung: Z. angew. Chem. **34**, 481 (1921). — Madelung, Wilhelmi: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 234 (1924). Eine zusammenfassende kritische Darlegung der gesamten Literatur findet sich bei Posner: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1799 (1926).

An der Tatsache, daß der Indigo in Lösung oder Dampf monomolekular ist, scheint ihm kein Zweifel zu bestehen. Es müssen also intramolekulare Kräfte für den starken Zusammenhalt der einzelnen Moleküle vorhanden sein, weshalb sich auch die einfachen Umsetzungen der Carbonyl- und Iminogruppen (Alkylierung, Acetylierung, Oximierung usf.), wenn überhaupt nur mit Gewalt oder auf Umwegen[1] erzwingen lassen. Aus einer eingehenden Untersuchung solcher Umsetzungen zieht nun Madelung den Schluß, daß Carbonyl- und Iminogruppen unter Bildung fünfgliedriger Ringe zusammentreten, wodurch die „Maskierung" dieser Gruppen wie auch die Festigkeit des Moleküls genügend erklärt wird (I).

(I) C—O—NH / C=C / HN—O—C (II) C=O···NH / C=C / HN···O=C bzw. C=O···HN / C=C / NH···O=C

Es scheint dabei nebensächlich, ob man diesem Gedanken in Form der vorstehenden Valenzformel oder in Gestalt einer Nebenvalenzformel[2] (II) Ausdruck verleiht. Damit entspricht die stereochemische Konfiguration auch der Transform, Indigo ist also ein Abkömmling der farbigen und stabilen Modifikation des Dibenzoyläthylens.

R. Kuhn[3] stellt den Indigo als hexacyclischen zentrischen symmetrisch gebauten Quadrupol dar (III). Die Formel, welche auch durch Röntgenanalyse[4] gestützt ist, erklärt ebenfalls, warum nur ein Indigo, und zwar in der Transform, bekannt ist. Mit dieser Auffassung verträgt sich die Tatsache, daß der Indigodampf rot ist und Lösungen in gewissen Lösungsmitteln, wie Dekalin, die gleiche Farbe zeigen. Dort ist der Indigo monomolekular, während blaue Lösungen Assoziation (in p-Toluidin doppeltes Molekulargewicht) zeigen. Die Assoziation wird durch die polare Formel verständlich gemacht. Der Indigo läßt sich nach Kuhn nicht durch eine einzige Formel erklären, die alte Formulierung v. Baeyers kann dem roten monomolekularen Indigo zugeordnet werden.

(III) $\overset{+}{\text{HN}}$ $\overset{-}{\text{O}}$—C / C=C / C—$\underset{-}{\text{O}}$ $\underset{+}{\text{NH}}$

Synthesen des Indigos. Die erste Darstellung künstlichen Indigos wurde im Jahre 1870 vollzogen, als v. Baeyer[5] aus Isatin wieder Indigo erhielt. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung hat Engler durch Erhitzen von nitriertem Acetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub Indigo in Spuren erhalten. Er konnte jedoch bei einer erneuten Anstellung dieses Versuches Indigo nicht wiedererhalten, und erst 1895 gelang dies, als reines o-Nitroacetophenon (IV) mit Zinkstaub behandelt wurde.

(IV) —CO—CH_3 / —NO_2

[1] Thiele, Pickard: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1252 (1898). — Binz, Lange: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1691 (1913). — Madelung: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2259 (1913). — Grandmougin, Dessoulavy: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3636, 4401 (1909). — Liebermann, Dickhut: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 4130 (1891). — [2] Auch Scholl hat diese Formel schon vorgeschlagen. — [3] Kuhn: Naturwiss. **20**, 618 (1932). — [4] Reis, Schneider: Z. Kryst. Mineral. **68**, 543 (1928). — [5] Brunck: Zur Geschichte der Indigofabrikation. Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, Sonderheft, Anlage V, LXXI (1900).

1875 fand Nencki im v. Baeyerschen Laboratorium, daß aus Indol (erhalten bei der Pankreasfäulnis des Eiweißes) durch Behandeln mit Ozon Indigo in Spuren entsteht.

Im Jahre 1878 ist mit der Darstellung aus o-Nitrophenylessigsäure → Oxindol → Isatin → Indigo die erste vollständige Synthese erreicht. 1879 gelangte Claisen vom o-Nitrobenzoylcyanid zur Isatinsäure. Wie v. Baeyer sagt, tauchte der Gedanke, die künstliche Darstellung des Indigos auf eine technische Verwertbarkeit des Verfahrens einzustellen, erst im Jahre 1880 auf. Die ersten Synthesen dieser Art führten auf folgendem Wege zum Ziel:

(I) C_6H_4(—CH=CH—COOH)(—NO_2) o-Nitrozimtsäure →(Br₂) C_6H_4(—CHBr—CHBr—COOH)(—NO_2) o-Nitrodibrom-hydrozimtsäure →Alkali

C_6H_4(—C≡C—COOH)(—NO_2) o-Nitrophenyl-propiolsäure →[Kochen[1] mit Alkali] C_6H_4<CO—CO, NH> Isatin →(Alkali u. Reduktionsmittel) Indigo

(II) C_6H_4(—CH=CH—COOH)(—NO_2) →(+HClO) C_6H_4(—CH(OH)—CHCl—COOH)(—NO_2) o-Nitrophenyl-chlormilchsäure →(Alkali)

C_6H_4(—CH—CH—COOH, mit O-Brücke)(—NO_2) o-Nitrophenyl-oxacrylsäure →Erhitzen Indigo

(III) C_6H_4(—C≡C—COOH)(—NO_2) o-Nitrophenyl-propiolsäure →(Kochen mit Wasser) C_6H_4(—C≡CH)(—NO_2) o-Nitrophenylacetylen →(als Cu-Verbindung mit Ferricyankali oxydiert)

C_6H_4(—NO_2)—C≡C—C≡C—C_6H_4(—NO_2) Dinitrodiphenyl-butadiin →(rauchende H_2SO_4) C_6H_4<CO, N(=O)>C—C<OC, N(=O)>C_6H_4 (Diisatogen) →(red.) Indigo

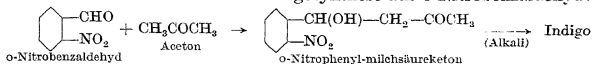
Die unter (I) angedeutete Methode ließ sich technisch ausarbeiten. Die Herstellung der Zimtsäure selbst gelang aus Benzalchlorid und Natriumacetat, jedoch bei der Nitrierung der Zimtsäure wurde nur der kleinste Teil in o-Nitrozimtsäure verwandelt, der größere in die wertlose p-Nitrozimtsäure. Erst die Nitrierung des Zimtsäureesters lieferte o-Nitro-zimtsäureester in genügenden Ausbeuten. Aber trotz der Durcharbeitung des Verfahrens stellte sich der künstliche Indigo teurer als natürlicher. Immerhin ließ sich die Synthese im „Propiolsäuredruck" ausnutzen, da der Indigodruck mit Indigo zu damaliger Zeit das Geheimnis weniger Zeugdruckereien und ein nur bei langer Erfahrung gelingender Vorgang war. Man nahm deshalb die Umwandlung der Propiolsäure in Indigo auf der Faser vor, nachdem Caro im xanthogensauren Natrium ein passendes Reduktionsmittel gefunden hatte, druckte

[1] Diese Umsetzung ist nicht leicht zu deuten.

beide Stoffe auf und vollzog die Reduktion durch Verhängen im feuchtwarmen Raum.

Das Jahr 1882 brachte die Indigosynthese aus o-Nitrobenzaldehyd:

$$C_6H_4(CHO)(NO_2) + CH_3COCH_3 \rightarrow C_6H_4(CH(OH)—CH_2—COCH_3)(NO_2) \xrightarrow{(Alkali)} \text{Indigo}$$

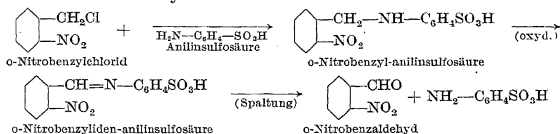
o-Nitrobenzaldehyd, Aceton, o-Nitrophenyl-milchsäureketon

Hier handelte es sich um die billige Beschaffung von o-Nitrobenzaldehyd. Die unmittelbare Nitrierung des Benzaldehyds liefert neben m-Nitrobenzaldehyd nur geringe Mengen o-Nitrobenzaldehyd. Auch aus Benzylchlorid erhält man beim Nitrieren hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid neben wenig o-Nitrobenzylchlorid. o-Nitrotoluol (Toluol gibt beim Nitrieren etwa 65% o-Nitrotoluol und 35% p-Nitrotoluol) durch Chlorieren und nachfolgende Oxydation in o-Nitrobenzaldehyd überzuführen, scheiterte an der Schwierigkeit durchgreifender Chlorierung und weiterer Verarbeitung. Auch die unmittelbare Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol mit Hilfe von Braunstein und Schwefelsäure gab ungenügende Ausbeuten.

Später fanden die Farbwerke Hoechst eine billige Darstellung des o-Nitrobenzaldehydes

$$C_6H_4(CH_2Cl)(NO_2) + \xrightarrow[\text{Anilinsulfosäure}]{H_2N—C_6H_4—SO_3H} C_6H_4(CH_2—NH—C_6H_4SO_3H)(NO_2) \xrightarrow{(oxyd.)}$$

o-Nitrobenzylchlorid, o-Nitrobenzyl-anilinsulfosäure

$$C_6H_4(CH{=}N—C_6H_4SO_3H)(NO_2) \xrightarrow{(Spaltung)} C_6H_4(CHO)(NO_2) + NH_2—C_6H_4SO_3H$$

o-Nitrobenzyliden-anilinsulfosäure, o-Nitrobenzaldehyd

Aber auch die einfachere Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol durch unmittelbare Oxydation, welche später gefunden wurde, hätte an dem Mißerfolge nichts ändern können. Ruht doch diese Indigosynthese auf dem Toluol als Ausgangsstoff. Da das damals auf dem Markte vorhandene Toluol mit Rücksicht auf seine anderweitige Verwendung für Indigo gar nicht verfügbar war, so hätte die Beschaffung neuer Mengen aus dem Steinkohlenteer eine Überlastung[1] des Marktes an abfallenden Reinbenzol (etwa der vierfachen Menge) zeitigen müssen. Diese Mengen Benzol, welche ohne Verwendung waren, hätten dem Verfahren von vornherein die Ertragsfähigkeit genommen. Immerhin brachte (1893) Kalle & Co. das o-Nitrophenylmilchsäureketon als Indigosalz T in Form der Bisulfitverbindung zur Erzeugung von Indigo auf der Faser in den Handel. Dieses Verfahren übertrifft den Propiolsäuredruck durch leichtere Anwendungsweise.

Da fand im Jahre 1890 Heumann, daß Phenylglycin (Phenylglykokoll) beim Schmelzen mit Alkali Indoxyl und hieraus Indigo gibt:

$$C_6H_5—NH—CH_2—COOH \xrightarrow{(Kalischmelze)} C_6H_4\begin{matrix}—CO\\—NH\end{matrix}\!\!>CH_2 \rightarrow \text{Indigo}$$

(Phenylglycin)

[1] Dies ist ein lehrreiches Beispiel, wie großzügige technische Aufgaben nicht allein von der chemischen Durchführbarkeit, sondern von wirtschaftlichen Gründen abhängig sind.

Diese Erfindung wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Farbwerken Hoechst a. M. gemeinschaftlich erworben. Hier schien es möglich (ausgehend vom Benzol), aus Anilin mit Chloressigsäure Phenylglycin zu erhalten und so eine breite Grundlage für die Massenherstellung zu finden. Die bis zum Tode Heumanns (1894) mit ihm gemeinsam und später allein von beiden Werken durchgeführten Arbeiten lehrten jedoch, daß die Ausbeute bei der Alkalischmelze an Indigo ungenügend war.

$C_6H_4(-COOH)(-NH-CH_2-COOH)$ (I)

Heumann hatte aber gefunden, daß auch die o-Carbonsäure des Phenylglycins (I) beim Schmelzen mit Alkali Indigo lieferte. Hier war die Ausbeute besser. Die Säure selbst war leicht aus Anthranilsäure und Chloressigsäure zu erhalten, aber die Beschaffung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol hätte sich wieder auf Toluol als Ausgangsmaterial gestützt.

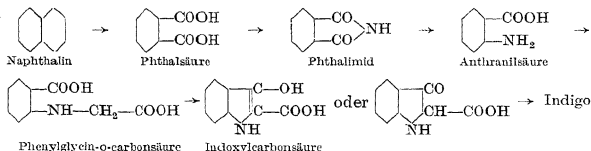
Endlich bot sich in einem von Hoogewerf und van Dorp (1890) gefundenen Verfahren ein Weg, der von der Phthalsäure zur Anthranilsäure führte und den Hofmannschen Säureamidabbau zum Muster nahm. Im Naphthalin selbst war ein unerschöpflicher Rohstoff von damals geringem Werte vorhanden, der zum Teil unverbraucht als Ruß verbrannt oder gar in den Schwerölen als solches belassen wurde. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hatte ursprünglich die Überführung von Naphthalin in Phthalsäure durch Oxydation mit Chromsäure[1] durchgeführt. Billiger war die Verwendung von Schwefeltrioxyd unter Zuhilfenahme von Katalysatoren (Quecksilber, gefunden von Sapper durch den glücklichen Zufall des Undichtwerdens einer Quecksilber enthaltenden Thermometerhülse). Die bei der Oxydation entstehende schweflige Säure wird im Schwefelsäurekontaktverfahren (Knietsch) in Schwefeltrioxyd zurückverwandelt. Es ist anzunehmen, daß das letztere Verfahren zugunsten der Oxydation von Naphthalin mit Hilfe von Katalysatoren wie Vanadinoxyd[2] verlassen wurde.

Die Phthalsäure wird in Phthalimid übergeführt und dieses mit Chlor und Natronlauge (unterchlorigsaures Natrium) zu Anthranilsäure abgebaut. Anthranilsäure wird mit Chloressigsäure zur Phenylglycin-o-carbonsäure kondensiert und diese mit Alkali verschmolzen, wobei Indoxylcarbonsäure bzw. Indoxyl entsteht, das beim Durchleiten von Luft in Indigo übergeht:

$C_{10}H_8$ → $C_6H_4(-COOH)(-COOH)$ → $C_6H_4(-CO-)(-CO-)>NH$ → $C_6H_4(-COOH)(-NH_2)$ →

Naphthalin — Phthalsäure — Phthalimid — Anthranilsäure

$C_6H_4(-COOH)(-NH-CH_2-COOH)$ → $C_6H_4<(C-OH)(NH)>C-COOH$ oder $C_6H_4<(CO)(NH)>CH-COOH$ → Indigo

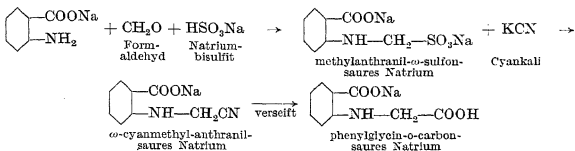
Phenylglycin-o-carbonsäure — Indoxylcarbonsäure

[1] Vgl. Heller: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 674 (1912). — [2] DRP. 379822 (Wohl) Frdl. **14**, 450. Nähere Angaben in Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl VIII, 469.

Statt Monochloressigsäure kann Formaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankali im Sinne folgender Gleichungen verwandt werden:

$$C_6H_4(COONa)(NH_2) + CH_2O + HSO_3Na \rightarrow C_6H_4(COONa)(NH{-}CH_2{-}SO_3Na) + KCN \rightarrow$$

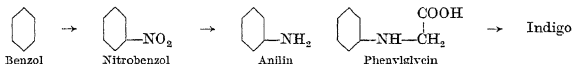
Form-aldehyd; Natrium-bisulfit; methylanthranil-ω-sulfonsaures Natrium; Cyankali

$$C_6H_4(COONa)(NH{-}CH_2CN) \xrightarrow{\text{verseift}} C_6H_4(COONa)(NH{-}CH_2{-}COOH)$$

ω-cyanmethyl-anthranilsaures Natrium; phenylglycin-o-carbonsaures Natrium

Beide Verfahren sollen etwa gleichwertig sein.

Aber auch die Heumannsche Synthese in ihrer ursprünglichen Gestalt mit Phenylglycin konnte ihre Auferstehung finden, als Pfleger in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. zeigte, daß durch Verschmelzen des Phenylglycinkaliumsalzes mit Natriumamid bei nur 180—210° die Ausbeute an Indigo zufriedenstellend wird.

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5{-}NO_2 \rightarrow C_6H_5{-}NH_2 \quad C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}COOH \rightarrow \text{Indigo}$$

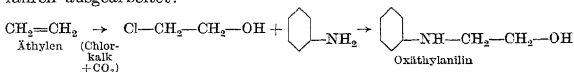
Benzol; Nitrobenzol; Anilin; Phenylglycin

Das Natriumamid NH_2Na kann in der Schmelze aus Natrium unter Einleiten von Ammoniak selbst erzeugt werden.

Endlich hat die Badische Anilin- und Sodafabrik[1] ein weiteres Verfahren ausgearbeitet:

$$CH_2{=}CH_2 \rightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + C_6H_5{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Äthylen; (Chlorkalk +CO₂); Oxäthylanilin

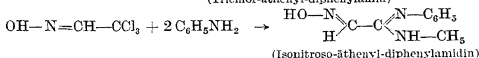
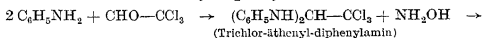
$$\rightarrow \left[C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH_2\right] \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2 \rightarrow \text{Indigo}$$

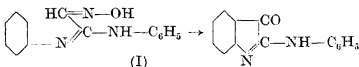
[zwischenzeitlich]; Indoxyl

Die Indigosynthese von Sandmeyer[2] (Gy) baut sich ebenfalls auf das Anilin auf. Ursprünglich wollte er den unbekannten Aldehyd $C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CHO$ darstellen und für die Synthese verwenden. Im Verlauf seiner Versuche fand er, daß Chloral, Anilin und salzsaures Hydroxylamin bei Anwesenheit von überschüssigem freien Anilin Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin liefert:

$$2\,C_6H_5NH_2 + CHO{-}CCl_3 \rightarrow (C_6H_5NH)_2CH{-}CCl_3 + NH_2OH \rightarrow$$

(Trichlor-äthenyl-diphenylamin)

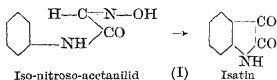
$$OH{-}N{=}CH{-}CCl_3 + 2\,C_6H_5NH_2 \rightarrow {}^{HO-N}_{H}\rangle C{-}C\langle{}^{N-C_6H_5}_{NH-CH_5}$$

(Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf letztere Verbindung bildet sich Isatin-α-anilid (I).

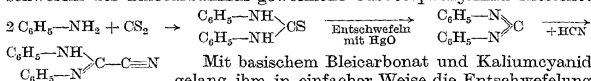
$$C_6H_5{-}N\langle{}^{HC=N-OH}\rangle C{-}NH{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C{-}NH{-}C_6H_5 \quad \text{(I)}$$

[1] DRP. 163043 (B) Frdl. 8, 391. — DRP. 171172 (B) Frdl. 8, 411. — [2] Sandmeyer: Z. Farben u. Textilchem. 2, 129 (1903).

Wird die erstere Umsetzung in mineralsaurer Lösung vorgenommen und nicht, wie oben, bei einem Überschuß von freiem Anilin, so bildet sich Isonitroso-acetanilid[1] (I). Bei der Kondensation dieser Verbindung mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls unter Abspaltung von Ammoniak Isatin.

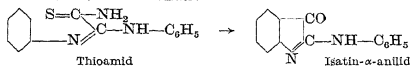
$$C_6H_4\begin{cases}-NH-CO-CH{=}N-OH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-CO\\-NH-CO\end{cases}$$

Iso-nitroso-acetanilid (I) Isatin

Diese Wege waren jedoch noch nicht genügend wirtschaftlich, Sandmeyer erkannte aber weiterhin, daß das Isonitroso-äthenyl-diphenyl-amidin sich nur um ein Molekül Wasser (II) von dem Hydrocyancarbodiphenylimid unterscheidet, welches andererseits durch Anlagerung von Blausäure an das vermittels Entschwefeln des Thiocarbanilids gewonnene Carbodiphenylimid entsteht:

$$\text{(II)}\quad \begin{matrix}C_6H_5-NH\\C_6H_5-N\end{matrix}\!\!>C-C\begin{matrix}\vdots H\\N\vdots OH\end{matrix}$$

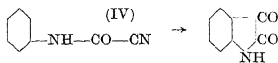
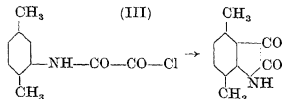
$$2\,C_6H_5-NH_2 + CS_2 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5-NH\\C_6H_5-NH\end{matrix}\!\!>CS \xrightarrow[\text{mit HgO}]{\text{Entschwefeln}} \begin{matrix}C_6H_5-N\\C_6H_5-N\end{matrix}\!\!>C \xrightarrow{+HCN} \begin{matrix}C_6H_5-NH\\C_6H_5-N\end{matrix}\!\!>C-C{\equiv}N$$

Mit basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid gelang ihm in einfacher Weise die Entschwefelung des Thiocarbanilids und die gleichzeitige Anlagerung der Blausäure. Da jedoch die erwartete Umwandlung in Isatin-α-anilid nicht befriedigend verläuft, wurde in der Einwirkung von Schwefelammonium ein Mittel gefunden, welches das Thioamid:

$$C_6H_4\begin{cases}-C(=S)-NH_2\\-N{=}\end{cases}\!\!>C-NH-C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-CO\\-N{=}\end{cases}\!\!C-NH-C_6H_5$$

Thioamid Isatin-α-anilid

liefert, das mit Schwefelsäure in Isatin-α-anilid übergeht. Aus dem Isatin-α-anilid kann durch Schwefelwasserstoff Thioisatin erhalten werden, daraus Indigo in fein verteilter, für die Färberei wertvoller Form[2]. Die Synthese wurde kurze Zeit in den Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel technisch mit einer Tagesleistung von 100 kg 100% Indigo ausgeführt, ist aber zu teuer, dagegen ist die Darstellung von Isatin und Abkömmlingen, wie auch von Isatin-α-anilid nach diesen Verfahren (zu Kondensationszwecken für die Darstellung von Küpenfarbstoffen) wertvoll.

Inzwischen sind noch einige neue Isatinsynthesen bekannt geworden, welche mit Rücksicht auf dessen Bedeutung kurz erwähnt seien: Einmal die Möglichkeit aus Oxaminsäurechloriden substituierter Benzol- und Naphthalinderivate Isatine[3] zu erhalten, z. B. (III) und weiter die Überführung von Cyanformaniliden in Isatine[4], z. B. (IV).

$$\text{(III)}\quad (CH_3)_2C_6H_3-NH-CO-CO-Cl \rightarrow (CH_3)_2C_6H_2\begin{cases}-CO\\-NH-CO\end{cases}$$

$$\text{(IV)}\quad C_6H_5-NH-CO-CN \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-CO\\-NH-CO\end{cases}$$

[1] Sandmeyer: Helvet. chim. Acta 2, 234 (1919). — [2] Vgl. Hagenbach: Nachruf auf Sandmeyer. Helvet. chim. Acta 6, 172 (1923). — [3] DRP. 448946 (I.G.) Frdl. **15**, 615. — DRP. 514595 (I.G.) Frdl. **17**, 646. — [4] DRP. 541924 (I.G.) Chem. Zbl. **1932 II**, 777. Vgl. auch DRP. 515542 (D. Gold- und Silber-Scheideanstalt) Frdl. **17**, 647.

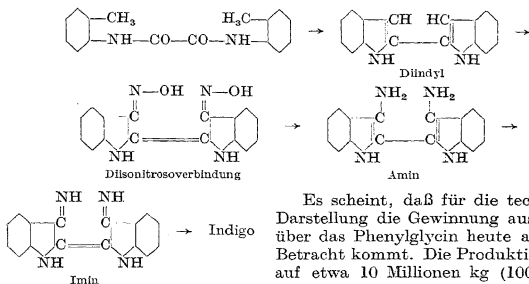
Interesse verdienen Indigosynthesen aus Indol. Pauly[1] hat Indol bei Gegenwart von Natriumbicarbonat und Jod zu Indigo oxydiert. Etwas bessere Ausbeuten erzielt man durch Oxydation der Indol-3-carbonsäure[2], die leicht aus Indol zu gewinnen ist, mit Ozon. Endlich ist von Madelung[3] eine neue Indigosynthese gefunden worden. Aus Oxal-o-toluid stellt er Diindyl her, das beim Behandeln mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbingung liefert, die zum Amin und Imin reduzierbar ist; letzteres liefert Indigo:

$C_6H_4(CH_3)$—NH—CO—CO—NH—$C_6H_4(CH_3)$ → Diindyl → Diisonitrosoverbindung → Amin → Imin → Indigo

Diindyl

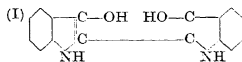
Diisonitrosoverbindung

Amin

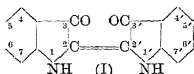
Imin

Es scheint, daß für die technische Darstellung die Gewinnung aus Anilin über das Phenylglycin heute allein in Betracht kommt. Die Produktion wird auf etwa 10 Millionen kg (100%) geschätzt.

Eigenschaften. Der künstliche Indigo litt unter dem Nachteil, daß er nicht in der fein verteilten Form vorhanden war wie der Pflanzenindigo und wie es für die Zwecke der Küpenfärberei nötig ist. Diesem Übelstand helfen verschiedene sehr wertvolle Methoden ab, auch kann man die Fähigkeit der Löslichkeit des Indigos in Schwefelsäure benutzen; beim Zufügen von Wasser zerfällt dann das Sulfat, wobei der Indigo sich in sehr fein verteilter Form abscheidet. Er führt im Handel Bezeichnungen wie Indigo MLB-Pulver (I.G.), Indigo rein BASF-Pulver L, Pulver SL (I.G.). Die L-Marken sind besonders leicht lösliche Produkte für Wollfärberei. Indigo Ciba 20% Paste, Pulver, Pulver SL sind Marken der Gesellschaft für chemische Industrie.

Bei der Reduktion des Indigos entsteht das saure oder neutrale Natriumsalz des Indigweiß (I).

(I) [Indigweiß: C—OH HO—C, NH NH]

Die auf der Oberfläche der Küpe sich bildende Haut von Indigo nennt der Färber „Blume“. Die Reduktion kann mittels verschiedener Methoden erfolgen, die älteste ist die sog. Gärungsküpe, bei welcher zuckerhaltige organische Substanzen durch ein von Mikroorganismen geliefertes Enzym in Gärung versetzt werden. Andere Küpen sind Zinkstaubküpen, Eisenvitriolküpen und Sulfitküpen. Zu letzteren gehört die heute fast ausschließlich in An-

[1] Pauly, Gundermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3999 (1908). — [2] Weißgerber: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 651 (1913). — [3] Madelung: Liebigs Ann. **405**, 58 (1914).

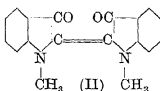
wendung stehende Hydrosulfitküpe, bei welcher die Reduktion durch Hydrosulfit $Na_2S_2O_4+2H_2O$ erreicht wird, ein Verfahren, das an Einfachheit alle anderen übertrifft. Mit seiner Hilfe ist auch die Darstellung flüssiger und fester Indigweißpräparate gelungen, welche als Indigo-MLB-Küpe, Indigoküpe BASF 60%, Indigolösung BASF 20% (I.G.), Indigo Ciba-Küpe I und II (Ciba) usf. im Handel sind. Damit ist die Frage der leichten Verküpbarkeit umgangen und auf bequeme Weise gelöst. Der Indigo findet starke Verwendung im Zeugdruck wie zum Färben von Wolle und Baumwolle, der Ansatz der Küpen für beide Fasern ist mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Wolle gegen Alkali ein verschiedener. Die Echtheit des Indigo gegen Licht, Luft und Alkali ist groß, die Reib- und Chlorechtheit jedoch gering.

CO OC
C═══C
NH (I) NH

Substitutionsprodukte des Indigo. Die Bezeichnung der Substituenten geschieht nach dem Schema (I).

Der Einfluß der Substituenten im Benzolkern läßt gewisse Regelmäßigkeiten erkennen. Die Methylgruppe in Stellung 7 führt zu grünstichigeren Färbungen, ebenso der Eintritt von Halogen in 4-, 5- und 7-Stellung, die Substitution in Stellung 6 durch Halogen führt zur Farberhöhung nach Rot (Purpur der Alten).

Was die Sulfosäuren betrifft, so entstehen je nach Stärke und Dauer der Einwirkung mehr oder weniger hoch sulfurierte Produkte.

Indigodisulfosaures Natrium (Indigo-5-5′-disulfosäure) wird durch Behandeln von Indigo mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten und wurde früher sehr stark als Indigocarmin, Indigoextrakt, Sächsischblau zum Färben von Wolle als Säurefarbstoff verwandt, ist aber seiner geringen Lichtechtheit wegen heute durch andere Farbstoffe verdrängt.

Indigo MLB *T* (M) oder Indigo rein BASF *G* (B) ist der 7-7′-Dimethylindigo, welcher aus o-Toluidin erhältlich ist. Er ist etwas chlorechter und färbt grünstichiger. N-N′-Dimethylindigo (II) ist aus N-Methyl-phenyl-glycincarbonsäure dargestellt worden und ausgesprochen basisch, leicht löslich, von rein grünem Farbton, aber ohne färberische Bedeutung. Die 4 theoretisch möglichen, vom Naphthalin sich ableitenden Farbstoffe 2-1-, 1-2-, 2-3- und Periderivat sind dargestellt worden[1]. Auch Oxyderivate[2] des Indigos sind bekannt.

CO OC
C═══C
N N
CH_3 (II) CH_3

Ein wesentlicher Fortschritt ist durch die Darstellung höher halogenierter Indigo-Abkömmlinge erzielt worden. Obwohl die Tatsache, daß sich Indigo halogenieren läßt, schon längere Zeit bekannt ist, darf es als das Verdienst von Engi[3] (Ciba) bezeichnet werden, die technische Bedeutung dieser Farbstoffe erkannt und das Verfahren der Bromierung in Nitrobenzollösung angegeben zu haben. Die Methode ließ sich auf alle indigoiden wie auch Anthrachinon-Küpenfarbstoffe übertragen und ist im allgemeinen ein wertvolles Hilfsmittel, die Farbtöne

[1] Literatur s. Fierz-David: Künstliche organische Farbstoffe, S. 470. — [2] Friedländer, Schenk: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 3040 (1914). — [3] Engi: Chem.-Ztg **32**, 1178 (1908).

leuchtender, reiner, und die Färbungen beim Indigo chlorechter zu gestalten. Die Einführung von Halogen in Indigo gelingt ferner durch Einwirkung z. B. von Brom auf Indigo in Suspension bzw. Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure (die letzteren unter starker Kühlung, mit Rücksicht auf die Gefahr der Sulfurierung) wie endlich Chlorbenzol, die unmittelbare Erzeugung aus Halogenphenylglycinen mit Natriumamid dagegen nicht. Andererseits ist es der BASF. gelungen, die Kondensation von Halogenphenylglycin-o-carbonsäure außer mit Essigsäureanhydrid auch mit Natriumamid in Toluollösung zu bewirken.

Indigo MLB *R* (M) oder Indigo BASF *R* (B) ist eine Mischung von Indigo, 5-Bromindigo und 5-5′-Dibromindigo und färbt rotstichig blau.

Helindonblau BB (M), Indigo 2 B (M) oder Indigo rein R B, RBN (B) enthält 5-5′-Dibromindigo.

6-6′-Dibromindigo ist der Purpur der Alten, der Farbstoff aus der Meeresschnecke Murex brandaris, welcher von Friedländer[1] synthetisch dargestellt und mit dem Schneckenfarbstoff als identisch befunden wurde. Er zeigt rotstichig violetten Ton. Beachtenswert ist die Tatsache, daß diese Meeresschnecken das Brom des Meerwassers zum Aufbau solcher organischer Verbindungen benützen; es zeigt sich ferner, daß die Färbung, welche im Altertum so überaus geschätzt war, mit der Farbenpracht der neuzeitlichen Farbstoffe keinen Vergleich aushalten kann.

Cibablau 2 B (Ciba), Indigo 4 B (M), Brillantindigo 4 B (B) ist 5-7-5′-7′-Tetrabromindigo.

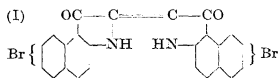
Cibablau G (Ciba), Indigo 5 B (M) und Indigo 6 B (M) sind höher bromierte Abkömmlinge (5-7-5′-7′-Tetrabrom- und 4-5-7-4′-5′-7′-Hexabromindigo); 4-7-4′-7′-Tetramethyl-5-5′-dibromindigo[2] färbt ein reines echtes Blau.

Brillantindigo 4 G (B) ist der 4-4′-Dichlor-5-5′-dibromindigo, es ist die grünstichigste Indigomarke.

Oktochlorindigo ist von der Tetrachlorphthalsäure ausgehend erhalten worden, färbt blauviolett, ist aber als Leukoverbindung sehr schwer löslich. 4-4′-Dimethyl-5-5′-dichlorindigo ist dagegen wieder rotviolett.

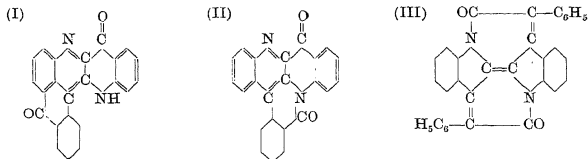
Cibagrün G (Ciba) ist ein bromierter 2-1-Naphthindigo (I):

(I) OC—C═C—CO, NH HN, Br{ }Br

Bei Abwesenheit von Wasser läßt sich Indigo auch zu Dinitro-indigo ohne Oxydation nitrieren. In der Küpe tritt Reduktion ein, und man erhält 6-6′-Diamino-indigo, der Baumwolle blaugrün anfärbt. Beim Bromieren entsteht 6-6′-Diamino-5-7-5′-7′-tetrabromindigo [Cibabraun R (Ciba)], welches Baumwolle echtbraun anfärbt. Diaminoindigo, der auch vom Nitrotoluidin aus-

[1] Friedländer: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 765 (1909). — Verh. Ges. dtsch. Naturforsch. **1909**. — Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1655 (1922). — [2] DRP. 515134 (I.G.) Frdl. **17**, 1073.

gehend erhalten werden kann, läßt sich diazotieren und in 6-6'-Dijodindigo[1] überführen.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Phenylessigsäurechlorid auf Indigo erhielt Engi[2] gelbe bzw. rote Farbstoffe, die als Indigogelb 3 G, Cibagelb G (Dibromabkömmling des Indigogelb 3 G) und 5 R bzw. Lackrot Ciba B usw. (Ciba) im Handel sind.

Cibagelb 3 G entsteht durch Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver, Posner[3] schreibt dem Farbstoff die Formel (I) zu, neuerdings haben Hope und Richter[4] die

Formel (II) vorgeschlagen. Die aus Indigofarbstoffen und Phenylessigsäure-chlorid gewonnenen Farbstoffe sind keine Küpenfarbstoffe mehr, die Konstitution des roten, aus Indigo entstehenden Produktes wird von Engi folgendermaßen (III) richtig gedeutet.

Anhang. Indigosole (DH), (I.G.).

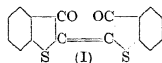
Baader und Sunder[5] haben gefunden, daß die Umsetzung von Pyridin-Schwefeltrioxyd [am zweckmäßigsten aus Chlorsulfonsäure und Pyridin (IV)] mit Leukindigo zu dem Pyridinsalz des Dischwefelsäureesters des Leukindigo führt, das sich in das Natriumsalz (V) verwandeln läßt. Man erhält so ein wasserlösliches Produkt, Indigosol genannt, das auf Wolle und Baumwolle aus wässeriger Lösung aufgefärbt werden kann und sich auf der Faser durch Oxydation und Abspaltung der Sulfogruppen in den Farbstoff verwandelt. Das Verfahren ist verschiedentlich modifiziert worden. So wurde gefunden, daß man die Küpenfarbstoffe selbst mit Schwefeltrioxyd in Gegenwart einer tertiären Base

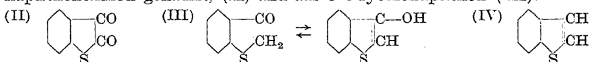
[1] Auch ein Dicyanindigo ist dargestellt worden: Reich, Lenz: Helvet. chim. Acta **3**, 144 (1919). — [2] Engi: Z. angew. Chem. **27**, 144 (1913). — [3] Posner, Hofmeister: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1827 (1926). — Posner†, Zimmermann, Kautz: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2150 (1929). Dort auch Angaben über das sog. Höchster Gelb. — [4] Hope, Richter: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2783. — Hope, Kersey, Richter: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 1000. (Aufklärung der Konstitution des Höchster Gelb.) — Vgl. auch de Diesbach, Lempen: Helvet. chim. Acta **16**, 148 (1933). — [5] Bader, Sunder: Chim. et Industrie, Sonderheft Mai 1924. — DRP. 424981 und Z. 430548, 435787, 436176 (Bader, Sunder) Frdl. **15**, 592ff.; 428241 (DH) Frdl. **15**, 596. — DRP. 481599, 474036 (Bader, Sunder, DH) Frdl. **16**, 1105f. — Reduktion mit schwefliger Säure: DRP. 489725 (I.G.) Frdl. **16**, 1112. — Andere Ester: z. B. DRP. 445566 (I.G.) Frdl. **15**, 597. — DRP. 504409 (Ciba) Frdl. **17**, 1095. — DRP. 514519 (I.G.) Frdl. **17**, 1096.

und von Metallen gleichzeitig reduzieren und in entsprechende Ester verwandeln kann[1]. Auch aus anderen Küpenfarbstoffen — indigoiden wie Anthrachinonküpenfarbstoffen — können solche „Indigosole" gewonnen werden. Der Vorteil des Verfahrens beruht in der leichteren Durchfärbemöglichkeit, der besseren Reib- und Waschechtheit z. B. beim Indigo selbst und der Möglichkeit der Verwendung im Baumwolldruck.

Indigosol 0 entspricht dem Indigo selbst, Indigosol 4 B dem Indigo 4 B, Indigosolorange HR dem Helindonorange R (s. dort) und Indigosolbrillantrosa R dem Indanthrenbrillantrosa R.

b) Thioindigo und Abkömmlinge. Die einzigartige Stellung des Indigos hat sich bis zum Jahre 1906 erhalten, wo Friedländer den Ersatz der Iminogruppen im Indigomolekül durch Schwefel vornahm und zu einem neuen Farbstoff von roter Farbe kam, welcher den nicht eindeutigen Namen „Thioindigo" erhielt. Seine Konstitution ist aus der Darstellung als ein Bis-thionaphthen-2-2′-indigo (I) erwiesen.

CO OC
C═══C
S (I) S

Bei dem Ausbau[2] der Gruppe wie ihrer wissenschaftlichen Deutung war die beim Indigo geleistete Arbeit übertragbar. Auch die entsprechenden Abbau- und Aufbauprodukte finden sich hier wieder, so z. B. das dem Isatin ähnliche Diketo-dihydro-thionaphthen, auch Thionaphthenchinon genannt, (II) und das 3-Oxythionaphthen (III).

(II) CO / CO / S (III) CO / CH_2 / S ⇄ C—OH / CH / S (IV) CH / CH / S

Als Muttersubstanz ist das Thionaphthen (Benzthiophen) (IV) anzusprechen, das sich im Steinkohlenteer findet. Die Methoden der

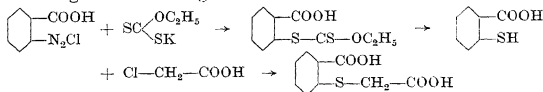
(V) —COOH / —S—CH_2—COOH (VI) —S—CH_2—COOH

Darstellung gliedern sich in solche, welche von Arylthioglykol-o-carbonsäuren ausgehen (V), und in andere, welche Arylthioglykolsäuren (VI) zur Grundlage haben.

a) Methoden
mit Hilfe von Aryl-thioglykol-o-carbonsäuren.

Diese Säuren sind darstellbar z. B. durch Behandeln diazotierter Anthranilsäure mit xanthogensauren Salzen, Verseifung und weitere Einwirkung von Chloressigsäure:

—COOH / —N_2Cl + $SC\langle^{OC_2H_5}_{SK}$ → —COOH / —S—CS—OC_2H_5 → —COOH / —SH

+ Cl—CH_2—COOH → —COOH / —S—CH_2—COOH

[1] Pat.-Anm. S. 71101 (Scottish Dyes) Frdl. **16**, 1134; S. 78657 (Scottish Dyes) Frdl. **17**, 1087. — E. P. 258626 Chem. Zbl. **1928 II**, 1826. — E. P. 277398 Chem. Zbl. **1928 I**, 760 (Scottish Dyes: Soledone Colours). — [2] v. Weinberg gibt im Nachruf auf Friedländer: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, A, 22 (1924) die Zahl der damals fabrizierten Farbstoffe an: 12 Thioindigos, 6 indirubinartige Farbstoffe und 14 weitere indigoide.

ferner durch Behandeln diazotierter Anthranilsäuren mit Natriumdisulfid, Reduktion der entstandenen Dithiosalicylsäure zu Thiosalicylsäure, z. B. (I) und Einwirkung von Chloressigsäure wie oben, endlich durch Einwirkung von Thioglykolsäure ($SH—CH_2—COOH$) auf diazotierte Anthranilsäuren oder auf Halogen-aryl-o-carbonsäuren (II).

(I) $C_6H_4(COOH)—S—S—C_6H_4(COOH) \rightarrow C_6H_4(COOH)(SH)$

(II) $C_6H_4(Cl)(COOH) \rightarrow C_6H_4(S—CH_2—COOH)(COOH)$

Die Überführung der Phenylthioglykol-o-carbonsäuren in Thioindigoabkömmlinge kann durch Schmelzen mit Alkali, Behandeln mit Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol oder sauren Kondensationsmitteln und nachfolgender Oxydation mit Ferricyankalium oder endlich durch Erhitzen mit Luft in alkalischer Lösung geschehen:

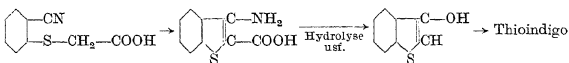
$C_6H_4(COOH)(S—CH_2—COOH) \rightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C—OH}{S}>C—COOH$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>CH—COOH$

3-Oxythionaphthen-2-carbonsäure

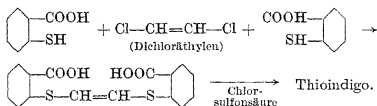
Eine allgemeine Darstellungsweise besteht ferner in der Einwirkung von Schwefelchlorür auf aromatische Amine (Herz[1]). Es werden so (unter Kernchlorierung bei unbesetzter p-Stellung) schließlich o-Aminothiophenole (III) erhalten, die sich mit Chloressigsäure zu Verbindungen der Formel (IV) umsetzen lassen. Durch Austausch der Aminogruppe gegen die Cyangruppe gelangt man so zu den o-Cyanphenylthioglykolsäuren:

(III) $Cl—C_6H_3(NH_2)(SH)$ (IV) $Cl—C_6H_3(NH_2)(S—CH_2—COOH)$

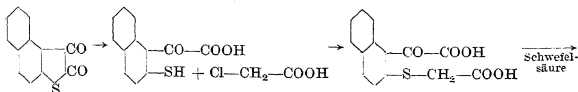
$C_6H_4(CN)(S—CH_2—COOH) \rightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C—NH_2}{S}>C—COOH \xrightarrow[\text{usf.}]{\text{Hydrolyse}} C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C—OH}{S}>CH \rightarrow$ Thioindigo

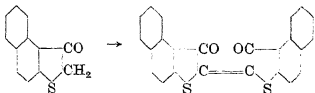
(V) $C_6H_4(CONH_2)(S—CH_2—COOH)$

Auch aus o-Thioglykolsäureamiden[2] (V) ist die Darstellung möglich, eine weitere gelingt aus dem Kondensationsprodukt von Dichloräthylen mit Thiosalicylsäure:

$C_6H_4(COOH)(SH) + Cl—CH{=}CH—Cl$ (Dichloräthylen) $+ (COOH)(SH)C_6H_4 \rightarrow$

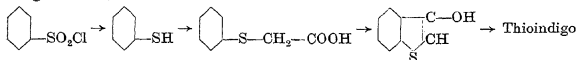
$C_6H_4(COOH)—S—CH{=}CH—S—C_6H_4(COOH) \xrightarrow{\text{Chlorsulfonsäure}}$ Thioindigo.

Endlich lassen sich aus Thionaphthenchinonen Thioindigos[3] gewinnen:

[1] Siehe unter „Schwefelfarbstoffe", wo die Reaktion bereits beschrieben ist. — [2] DRP. 543286 (I.G.) = F. P. 652049 Chem. Zbl. **1929 I**, 2585. — [3] DRP. 439290 (Ciba) Frdl. **15**, 616.

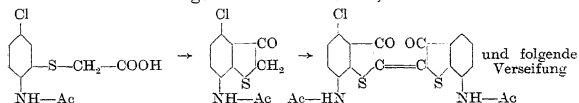
—CO → —CO—COOH → —CO—COOH $\xrightarrow[\text{säure}]{\text{Schwefel-}}$
—CO —SH + Cl—CH_2—COOH —S—CH_2—COOH
S

Auch aus 1- und 2-Acetyl-naphthalin[1] sind die zugehörigen Naphth-thioindigos durch Schwefelschmelze erhalten worden.

—CO → CO OC—
—CH_2 C═══C
S S S

b) Methoden mit Hilfe von Aryl-thioglykolsäuren.

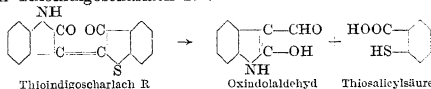
Die Phenylthioglykolsäuren sind erhältlich aus Mercaptanen mit Chloressigsäure. Die Mercaptane selbst sind nach den üblichen Methoden (Reduktion von Sulfochloriden oder Einwirkung von Xanthogenat oder von Polysulfiden[2] auf diazotierte Amine, Herzsche Reaktion[3] usf.) zu gewinnen, z. B.:

—SO_2Cl → —SH → —S—CH_2—COOH → C—OH / CH / S → Thioindigo

Der Ringschluß erfolgt in dieser Gruppe allgemein am besten durch Chlorsulfonsäure (auch Fluorsulfonsäure[4]) oder Oleum. Bei niederer Temperatur beobachtet man die Bildung der Oxythionaphthene, bei höherer daneben unmittelbare Farbstoffbildung unter Oxydation. Bei gewissen Verbindungen tritt leicht unerwünschte Sulfurierung ein.

Andererseits können auch die oben verzeichneten o-Aminophenyl-thioglykolsäuren in Form der Salze oder Acetylverbindungen in Aminoderivate[5] der Thioindigos verwandelt werden, z. B.:

Cl Cl Cl
—S—CH_2—COOH → —CO / —CH_2 / S → CO OC / C═══C / S S und folgende Verseifung
NH—Ac NH—Ac Ac—HN NH—Ac

Die Einwirkung von Alkalien auf die Farbstoffe führt zur Spaltung ähnlich wie beim Indigo, z. B. für den dem Indirubin analog zusammengesetzten Thioindigoscharlach R[6]:

NH
CO OC → C—CHO + HOOC—
C═══C C—OH HS—
S NH

Thioindigoscharlach R Oxindolaldehyd Thiosalicylsäure

Der Abbau des Thioindigo mit Salpetersäure[7] liefert 1-Sulfobenzol-2-carbonsäure.

[1] Dziewoński, Baraniecki, Sternbach: Chem. Zbl. **1930 II**, 3408. Vgl. auch E. P. 371459 (I.G.) Chem Zbl. **1932 II**, 626. — [2] DRP. 499151 (I.G.) Frdl. **17**, 607. — [3] Siehe unter Schwefelfarbstoffe, wo die Reaktion bereits beschrieben ist. — [4] DRP. 464087 (I.G.) Frdl. **16**, 459. — [5] DRP. 410310 (C) Frdl. **15**, 608. — [6] Friedländer, Schwenk: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1971 (1910). — [7] Riesz: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1893 (1931).

Farbe und Konstitution[1]. Während beim Indigo die Substitution und die Stellung der Substituenten zum Stickstoffatom nur verhältnismäßig geringe Verschiebung der Farbe verursacht, können in der Thioindigogruppe durch Eintritt von Substituenten in die Benzolreste bedeutende Änderungen erzielt werden (Schirmacher). Substitution (I) in m-Stellung (6) zum Schwefelatom verschiebt bis zum Orange, in p-Stellung (5) zum Schwefelatom nach der blauen Seite des Spektrums. Für die Stellungen 4 und 7 lassen sich keine grundsätzlichen Regeln aufstellen. Es kommen je nach Wahl der Substituenten große Farbänderungen vor. Nur rein gelbe Farbstoffe scheinen bis heute nicht erhalten worden zu sein. Die Wirkung der einzelnen Substituenten und homologen Reihen ist an folgenden Beispielen zu sehen:

(I)

orange — blau

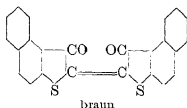
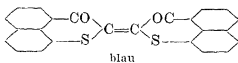
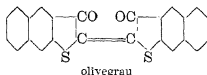
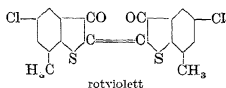
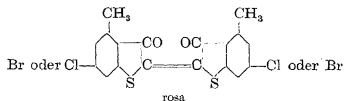
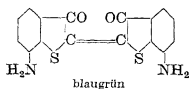
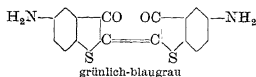
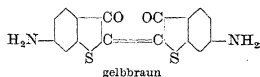
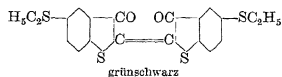
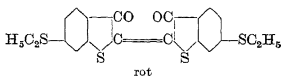
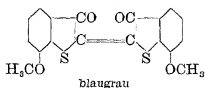
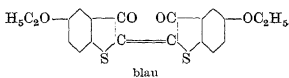
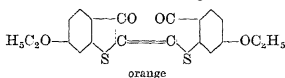
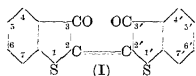
blaugrau — rot

grünschwarz — gelbbraun

grünlich-blaugrau — blaugrün

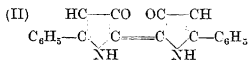
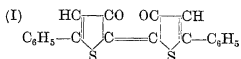
Br oder Cl … Cl oder Br: rosa — rotviolett

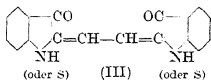
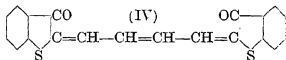
olivegrau — blau

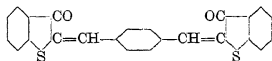
braun

[1] Vgl. v. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, A 127 (1930).

Die Loslösung der Benzolkerne von der chromophoren Gruppe an einer Stelle kann, wie Friedländer[1] zuerst beim Bis-(5-phenyl-thiophen)-2-2'-indigo (I) gezeigt hat, nur eine geringe Veränderung in

(I) HC—CO OC—CH / C_6H_5—C C=C C—C_6H_5 / S S

(II) HC—CO OC—CH / C_6H_5—C C=C C—C_6H_5 / NH NH

dem Farbton bringen (etwas gelbstichiger), hebt aber die Verwandtschaft zur Baumwollfaser vollkommen auf. Bis-(5-phenyl-pyrrol)-2-2'-indigo[2] (II) ist violettstichig rot und zieht sehr schwach aus der Küpe. Ferner ist auch die Frage, inwieweit das Zwischenschieben von Methin-(CH-)Gruppen[3] die Eigenschaft als Farbstoffe beeinflussen kann, beantwortet worden. Verbindungen wie (III) sind noch Küpenfarbstoffe, die sich mehr in der Echtheit, weniger in dem Farbton von Indigo und Thioindigo unterscheiden.

(III): CO OC / C=CH—CH=C / NH (oder S) NH (oder S)

Bei der weiter gewonnenen Verbindung (IV) ist die Beständigkeit des Moleküls weitaus geringer, der Farbton wenig (überraschenderweise nach gelb) verschoben. Die Einschiebung von Phenylgruppen, wie in (V) erwirkt wieder größere Festigkeit. Somit bietet sich in dieser Richtung für die Technik kein Fortschritt. Die Zwischenschiebung von Methylengruppen zwischen den aromatischen Kern und die Carbonyl- bzw. Imino- oder Schwefelgruppe bewirkt die Aufhebung der Farbstoffeigenschaften.

(IV): CO OC / C=CH—CH=CH—CH=C / S S

(V): CO OC / C=CH—C_6H_4—CH=C / S S

Die Bedeutung der thioindigoiden Farbstoffe ist eine große. Auch ist Halogenierung möglich und vorteilhaft, entweder durch Aufbau aus halogenierten Verbindungen oder nachträgliche Halogenierung (Engi). Die Verküpung gelingt bei gering bemessenem Zusatz von Alkali, so daß die Anwendung für Wolle, im Gegensatz zu den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen möglich ist. Hervorzuheben ist ferner die ganz außerordentliche Licht-, Wasch- und Chlorechtheit einzelner Thioindigo-Abkömmlinge.

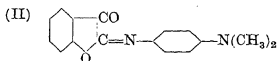
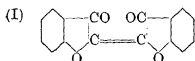
Einzelne Farbstoffe. Thioindigorot B (K), Helindonrot BB (M) ist der Thioindigo selbst, der Wolle und Baumwolle blaustichig rot anfärbt.

Algolorange RF (I.G.) oder Helindonorange R (M) ist 6-6'-Diäthoxythioindigo, Helindonorange D (M) = Dibrom-6-6'-diaminothioindigo, Cibarosa B (Ciba) = 6-6'-Dichlorthioindigo, Cibabordeaux B (Ciba) das 5-5'-Dibromderivat, Helindonrosa BN, Hydronrosa FF, Indanthrenbrillantrosa B (I.G.) = 4-4'-Dimethyl-6-6'-dibromthioindigo, Helindonrot 3 B (M), Thioindigorot BG (K), Indanthrenrotviolett RH (I.G.), Ciba-

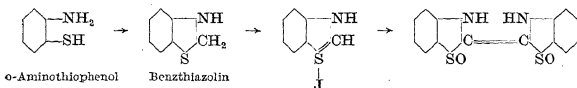
[1] Friedländer, Kielbasinski: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3389 (1912). — [2] Madelung, Obermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2870 (1930). — [3] Es sei auf die Anklänge an Polymethinfarbstoffe hingewiesen.

rot 3 B (Ciba) = 5-5'-Dichlor-7-7'-dimethylthioindigo, Helindonscharlach R (I.G.) ein Dibromderivat des Helindonorange R, Indanthrengrau 6 B oder Helindongrau 2 B (I.G.) der 7-7'-Diaminothioindigo, Helindonviolett BB (M) oder Thioindigoviolett 2 B (K) = 5-5'-Dichlor-4-4'-dimethyl-7-7'-dimethoxy-thioindigo, Helindonblau B (I.G.) = Bis-1-chlor-2-3-naphth-thioindigo.

Anhang. Oxindigo oder Bis-cumaron-2-2'-indigo (I) ist aus der Verbindung[1] (II) dargestellt worden. Er ist sowohl fest als auch in Lösung citronengelb und gegen Alkalien sehr unbeständig.

(I) CO OC / C=C / O O (II) CO / C=N—⬡—$N(CH_3)_2$ / O

Thionylindigo wurde wie folgt[2] gewonnen:

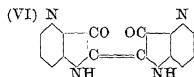
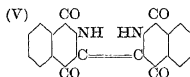
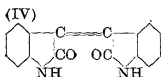
NH_2 / SH → NH / CH_2 / S → NH / CH / S / J → NH HN / C=C / SO SO

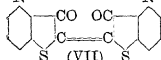
o-Aminothiophenol Benzthiazolin

Er ist ein dunkelblaues Pulver und läßt sich zu einer braungelben Küpenlösung reduzieren.

Selenindigo (III), welcher auf dem Thioindigo[3] entsprechende Weise dargestellt wurde, ist ein violettrotes Pulver, das eine gelbe Küpe gibt und Baumwolle wie Wolle in violettroten Tönen anfärbt, die blaustichiger sind als Thioindigo. Er besitzt keine Vorzüge vor letzterem und ist vor allem als Farbstoff zu teuer.

CO OC / C=C / Se (III) Se

Isoindigo[4] (IV) entsteht durch Kondensation von Oxindol mit Isatin und ist rot.

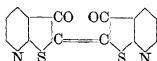
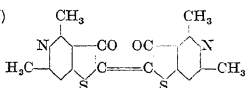
(IV) C=C / CO OC / NH NH (V) CO CO / NH HN / C=C / CO CO (VI) N N / CO OC / C=C / NH NH

Carbindigo[5] (V) ist ein rotes Pulver, das mit Reduktionsmitteln in ein gelbes Reduktionsprodukt übergeht.

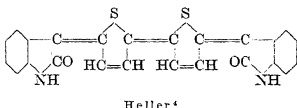
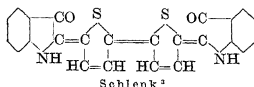
δ-Pyrindigo[6] (VI) ist blau und läßt sich zu einer gelben Leukoverbindung reduzieren.

δ-Thiopyrindigo[7] (VII) ist rotviolett und gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine Leukoverbindung.

N N / CO OC / C=C / S (VII) S

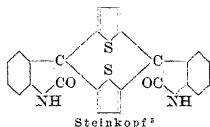
[1] Fries, Hasselbach: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 124 (1911). Dort auch die Literaturzusammenstellung. — [2] Claasz: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45** 1015 (1912). — [3] Lesser, Weiss: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1835 (1912); **46**, 2640 (1913). — [4] Wahl, Bayard: C. r. Acad. Sci. Paris **148**, 716 (1909). — [5] Gabriel, Colman: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 996 (1900). — [6] Sucharda: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1724 (1925). — [7] Plazeck, Sucharda: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2282 (1926).

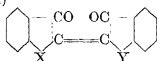
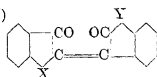
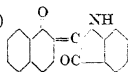
α-β-Thiopyrindigo[1] (I) ist violett und verküpbar.

4-6-4'-6'-Tetramethyl-γ-β-thiopyrindigo[2] (II) ist orangerot und färbt aus schwach gelber Küpe rosafarben.

(I) (II)

Indophenin: Dieser blaue Farbstoff $C_{27}H_{14}O_2N_2S_2$ entsteht aus 2 Mol Isatin und 2 Mol Thiophen unter Verlust von 2 Mol Wasser. Er ist mit der Geschichte der Entdeckung des Thiophens im Benzol eng verknüpft. Seine Formel ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Es kommen folgende in Frage:

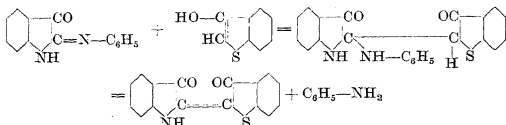
Schlenk[3] Heller[4]

Die beiden ersteren Formeln würden den Farbstoffcharakter besser erklären als die letztgenannten. Indophenin verküpt und zieht aus der Küpe.

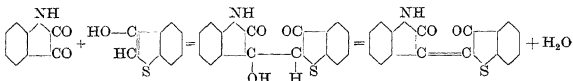
Alle im Anhang behandelten Farbstoffe haben keine färberische Bedeutung.

Steinkopf[5]

Unsymmetrische indigoide Farbstoffe.

Diese Farbstoffe können entweder der Indigoform (III) oder der Indirubinform (IV) entsprechen, wobei die Zusammensetzung aus zwei ganz verschiedenen Resten, z. B. (V) möglich ist.

(III) (IV) (V)

Will man zu Indigoformen kommen, so ist die Kondensation von Verbindungen, welche die Gruppe CH_2—CO bzw. CH=C(OH) enthalten, mit α-substituierten Abkömmlingen des Isatins oder Diketo-dihydrothionaphthens notwendig, weil nur diese in der 2-Stellung des Diketo-

[1] Tschitschibabin, Woroshtzow jr.: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 364 (1933). Vgl. auch Königs, Geisler: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 2076 (1924). — [2] Königs, Kantrowitz: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2097 (1927). — [3] Schlenk, Blum: Liebigs Ann. **433**, 95 (1923). — [4] Heller: Z. angew. Chem. **37**, 1017 (1924) — Chem.-Ztg **54**, 985 (1930); **57**, 74 (1933). — [5] Steinkopf, Roch: Liebigs Ann. **482**, 251 (1930). — Steinkopf, Hempel: Liebigs Ann. **495**, 144 (1932).

derivates kuppeln (Engi[1]). Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

Indirubinformen werden dagegen erhalten, wenn man Isatin bzw. Diketo-dihydrothionaphthen selbst anwendet, z. B.:

$+ H_2O$

Als Komponenten für die Kupplung kommen in Frage einerseits neben den Abkömmlingen des Isatins und Diketo-dihydrothionaphthens noch Acenaphthenchinon, α-Ketohalogenverbindungen, Alkoxyketone, andererseits Indoxyle, Oxythionaphthene, Diketohydrindene, α-Naphthole und α-Anthrole. Besonders erwähnt seien die 5-7-Dihalogenisatine, ferner die durch Synthese aus Thionaphthol mittels Oxalylchlorid zugänglichen Naphthothio-furandione[2] (I), von der zweiten Gattung noch Oxybenzocarbazole[3] (II) und auch Anthracen- und Anthrachinon-oxythionaphthene.

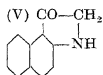
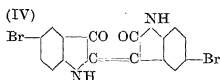
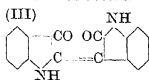
(I) Cl—CO—CO—Cl →

(II)

Über die Farbtöne, insbesondere der gemischten indigoiden Farbstoffe, also solchen, welche aus zwei verschiedenen aber indigoiden Resten bestehen, läßt sich sagen, daß man ungefähr eine Voraussage aus den Farbtönen der entsprechenden symmetrischen Indigoiden machen kann und daß die färberischen Eigenschaften sich bei den gemischten häufig in günstigem Sinne ändern.

a) Indigoide Farbstoffe mit zwei Indolresten.

Das Indirubin (III), welches auch als Begleiter des Indigos in der Pflanze wie auch bei der synthetischen Darstellung aufgefunden wurde, ist als Farbstoff wertlos, es gibt rotviolette Färbungen. Dagegen ist das Cibaheliotrop (Ciba), ein bromiertes Indirubin (IV), ein brauchbarer Farbstoff.

(III) (IV) (V)

[1] Vgl. hierzu auch DRP. 471637 (K) Frdl. **16**, 1087. — [2] DRP. 402994 (Ciba) Frdl. **14**, 474. — DRP. 455280 (Ciba) Frdl. **15**, 617. — [3] DRP. 501626 (I.G.) Frdl. **17**, 1084.

Aus der Kombination von 2-1-Naphthindoxyl [(V), S. 236] erhält man mit halogenierten Isatinen braune bis olive Farbtöne[1].

b) Indigoide Farbstoffe mit zwei Thionaphthenresten.

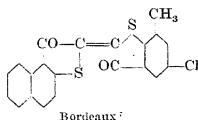
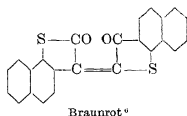
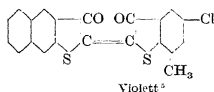
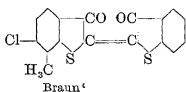
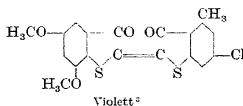
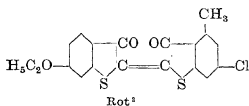
Es sei hier aus den neueren Patenten eine kleine Auswahl gegeben, die zeigt, daß die verschiedensten Farbtöne zu erhalten sind:

Rot[2]

Violett[3]

Braun[4]

Violett[5]

Braunrot[6]

Bordeaux[7]

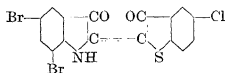
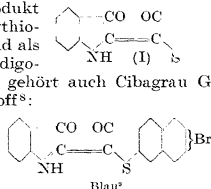
In diese Gruppe sollen Cibabraun GRR, Cibabordeaux 2 R und Cibaviolett 6 R (Ciba) gehören.

c) Indigoide Farbstoffe mit einem Indol- und einem Thionaphthenrest.

Auch hier sind symmetrische und unsymmetrische Vertreter in großer Zahl bekannt. Der Farbton soll im wesentlichen durch den stickstoffhaltigen Anteil bestimmt werden und liegt mit Ausnahme der „Indirubinform" nach der blauen Seite des Spektrums.

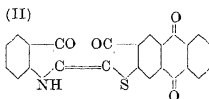
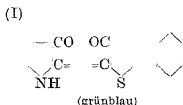
Der Farbstoff (I) ist das Kondensationsprodukt aus Isatin-α-anilid bzw. α-Chlorid und Oxythionaphthen. Bromierte Abkömmlinge dieses sind als Cibaviolett B und 3 B (Ciba) und Thioindigoviolett K (K) im Handel zu finden, hierher gehört auch Cibagrau G (Ciba), ferner der sehr echte violette Farbstoff[8]:

und weiter:

Blau[9]

[1] DRP. 451720 (Ciba) Frdl. **15**, 613. — [2] DRP. 419867 (M) Frdl. **15**, 607. — [3] DRP. 517444 (I.G.) Frdl. **17**, 1078. — [4] DRP. 494948 (Ciba) Frdl. **16**, 1094. — [5] DRP. 450799 (M) Frdl. **15**, 604. — DRP. 450852 (I.G.) Frdl. **15**, 627. — [6] DRP. 455280 (Ciba) Frdl. **15**, 617. — [7] DRP. 469249 (Ciba) Frdl. **16**, 1102. — [8] DRP. 513230 (I.G.) Frdl. **17**, 1074. — [9] DRP. 433290 (I.G.) Frdl. **15**, 623.

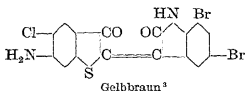
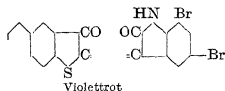
Aus Anthracen- bzw. Anthrachinonresten lassen sich ebenfalls Farbstoffe (Bertram Meyer) erhalten, z. B. (I)[1], der entsprechende

(I) (grünblau)

(II)

Anthrachinonfarbstoff (II) ist blau. Dagegen zeigen Farbstoffe der Anthracenreihe aus 2-1- bzw. 1-2-Derivaten gelb bis rotbraune, violette und schwärzliche Töne[2].

(III)

Ein Beispiel für die Indirubinform ist der 2′-Thionaphthen-3-indolindigo aus Oxythionaphthen und Isatin [Thioindigoscharlach R (K)] (K. Albrecht) (III), ferner Cibarot G (Ciba) oder Thioindigoscharlach G (K); weiter die Farbstoffe

Gelbbraun[3] und Violettrot

d) Indigoide Farbstoffe mit einem Indol- oder Thionaphthenrest und einer beliebigen Komponente.

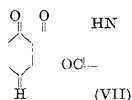
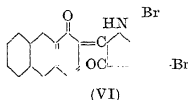
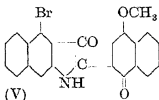
Als zweite Komponente dient eine Schar von Verbindungen wie Naphthole, Oxyanthracene, Oxyanthranole, Acenaphthenchinone, Phenanthrenchinone, Indanone usf. Es sind wertvolle Farbstoffe darunter, die Mannigfaltigkeit ist groß.

(IV)

Phenanthrenchinon[5] liefert violettbraune Farbstoffe, die technisch kein Interesse besitzen.

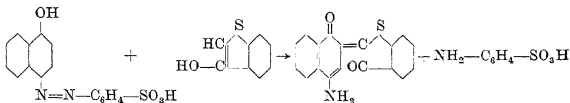
Alizarin-indigo 3 R (By) ist das Bromierungsprodukt von 2-Naphthalin-2′-indol-indigo[6] (IV).

Ein wertvolles Grün[7] (V) wird erhalten aus 1-Brom-2-3-naphthisatinchlorid und 1-Oxy-4-methoxynaphthalin. Alizarinindigo G (By) (VI)

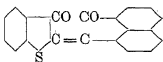
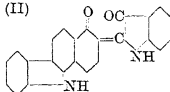
(V) (VI) (VII)

ist entstanden durch Kondensation von 5-7-Dibromisatin mit 1-Anthrol, der Farbstoff färbt chlorecht blau. Helindonblau 3 GN (M) (VII)

[1] DRP. 427905 (Ciba) Frdl. **15**, 710. — [2] DRP. 461503 (Ciba) Frdl. **16**, 1331. — [3] DRP. 489087 (I.G.) Frdl. **16**, 1078. — [4] DRP. 413941 (M) Frdl. **15**, 621. — [5] Eine Umlagerungsreaktion beim 2-Thionaphthen-9-phenanthrenindigo: Pummerer, Luther: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 831 (1931) — weitere Farbstoffe: Dutta: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1226 (1933). — [6] Farbstoffe aus 4-Halogen-1-naphthol: DRP. 522961 (I.G.) Frdl. **17**, 1081. Aus 5-(6)-Benzoylamino-1-naphthol das Alizarinindigoschwarz BG (I.G.)? — [7] DGP. 469343 (I.G.) Frdl. **16**, 1085.

entsteht aus 1-Oxyanthranol und Isatin-α-anilid. Man kann ferner durch Verwendung von p-Azofarbstoffen des 1-Naphthols mit freier o-Stellung und Oxythionaphthen bei normaler Reaktion unter gleichzeitiger Abspaltung von Anilinsulfosäure blau- bis grünschwarze Farbstoffe erhalten, z. B.:

OH; $N{=}N{-}C_6H_4{-}SO_3H$ + HC, HO—C, S → O, S, =C, OC, NH_2 + $NH_2{-}C_6H_4{-}SO_3H$

Das Kondensationsprodukt[1] (I) von 3-Oxythionaphthen mit Acenaphthenchinon ist als Cibascharlach G (Ciba), Thioindigoscharlach 2G (K) und Helindonechtscharlach C (M) im Handel und gibt scharlachrote Töne von hervorragender Echtheit. Durch Bromieren entsteht das Cibarot R (4- oder 5-Bromacenaphthen-2′-thionaphthen-indigo[2]). Ferner ist erwähnenswert Cibaorange G (Ciba) (Tribromderivat des 6-Amino-acenaphthen-2′-thionaphthenindigo).

(I) CO CO—, C=C—, S

(II) O, OC—, =C, NH, NH

Bei Verwendung von Oxybenzocarbazolen erhält man wertvolle schwarze Farbstoffe[3], z. B. (II).

Literaturverzeichnis.

Lehrbücher der Farbstoffchemie:

Beacall, Th.: Dyestuffs and coal tear products. 4. Aufl. NewYork: van Nostrand 1926.
Bucherer, Hans Th.: Lehrbuch der Farbenchemie. 2. Aufl. Leipzig: Otto Spamer 1921.
Cain, J. C., et J. F. Thorpe: Les matières colorantes de synthese et les produits intermédiaires servant à leur fabrication. Paris: Dunod 1922.
Castan, P.: La chimie des matières colorantes. Paris: Librairie Octave Doin, Gaston Doin & Co. 1926.
Ehrmann, E.: Traité des matières colorantes organiques et de leurs divers applications. Paris: Dunod 1922.
Fierz-David, H. E.: Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1924.
— — Künstliche organische Farbstoffe. Berlin: Julius Springer 1926.
Georgievics, G.: Kurzgefaßtes Lehrbuch der Farbenchemie. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1921.
— Handbuch der Farbenchemie. 5. Aufl. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1922.
Ristenpart, E.: Chemische Technologie der organischen Farbstoffe. 2. Aufl. Leipzig: Joh. Ambrosius Barth 1925.

[1] Grob: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3331 (1908). — [2] F. Mayer, Schönfelder: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2972 (1922). Konstitutionsermittlung durch Abbau. — [3] [4] DRP. 501626 (I.G.) Frdl. **17**, 1084.

Thorpe, J. F. and R. P. Linstead: The synthetic dyestuffs and the intermediate products, from which they are derived. 7 the ed. of Cain and Thorpe. London: Griffin 1933.

Vassart, H.: Matières colorantes artificielles. Paris: Albert Michel 1922.

Wizinger, R.: Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn: Ferd. Dümmlers Verlag 1933.

Allgemeine Lehrbücher:

Meyer, V., u. P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig: Veit & Co. bzw. Vereinigung wissensch. Verleger Walter de Gruyter & Co. 1902/29 (hierin einzelne Abschnitte).

Enzyklopädien:

Ullmann, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl. 10 Bde. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1928/32 (einzelne Abschnitte).

Biographisches:

Nachruf für Gries, v. Hofmann, Caro, Brunck, Witt, Liebermann, v. Kostanecki, V. Meyer, Emil Fischer, Bohn, Friedländer, Nölting, R. Meyer, Julius, Oppenheim in den Ber. dtsch. chem. Ges.

Graebe, C.: Geschichte der organischen Chemie **1**. Berlin: Julius Springer 1920.

Baeyer, A. v.: Zur Geschichte der Indigosynthese. Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, Sonderheft 1900.

Brunck, H.: Die Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation. Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, Sonderheft 1900.

Caro, H.: Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, R, 955 (1892).

Bohn, R.: Küpenfarbstoffe. Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 987 (1910).

Duisberg, C.: Abhandlungen, Vorträge und Reden aus den Jahren 1882 bis 1921 und 1922—1933; 2 Bde. Berlin und Leipzig: Verlag Chemie 1923 und 1933.

— Meine Lebenserinnerungen. Leipzig: Reclam 1933.

Lepsius, B.: Festschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens der deutschen chemischen Gesellschaft. Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, Sonderheft 1918.

Nietzki, R.: Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Sammlung Ahrens **7**. Stuttgart: Ferdinand Enke 1902.

Bernthsen, A.: 50 Jahre Tätigkeit in deutscher Wissenschaft und Industrie. Leipzig und Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1925.

Jäger, Carl: Anilinfarbenfabrik 1823—1923.

Farbe und Konstitution:

Georgievics, G.: Farbe und Konstitution. Zürich: Schulthess & Co. 1921.

Henrich, F.: Theorien der organischen Chemie. 4. Auflage. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1920.

Kauffmann, Hugo: Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Ahrenssche Sammlung **9**. Stuttgart: Ferd. Enke 1904.

— Die Auxochrome. Ahrenssche Sammlung **12**. Stuttgart: Ferd. Enke 1907.

Ley: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. Leipzig: S. Hirzel 1911.

Weinberg, A. v.: Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1914.

Tabellenwerke:

Schultz, G.: Farbstofftabellen. 7. Aufl. 2 Bde. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1931/34.

Rowe, F. M.: Colour Index. Bradford: Society of Dyers and Colourists 1924 und Nachtrag.

Shreve, R. N.: Dyes classified by intermediates. New York: Chemical Catalog Company 1922.

Grandmougin, E.: Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe, 2 Teile 1911 und 1912, Verlag des elsäss. Textilblattes Gebweiler.
Truttwin, Hans: Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1920.

Patentliteratur:
Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1—18**. Begründet von P. Friedlaender. Fortgeführt von Ed. Fierz-David. Berlin: Julius Springer 1888—1934.
Winther, Adolf: Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie. 1877 bis 1906. Gießen: Töpelmann 1908.
Lange, O.: Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation. Leipzig: Otto Spamer 1920.

Steinkohlenteer:
Spilker, A.: Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. 5. Aufl. Halle: Wilhelm Knapp 1933.
Lunge, G., u. H. Köhler: Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Aufl. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1912.
Weissgerber, R.: Chemische Technologie des Steinkohlenteers. Leipzig: Otto Spamer 1923.

Zwischenprodukte:
Täuber, E., u. R. Normann: Die Derivate des Naphthalins, welche für die Technik Interesse besitzen. Berlin: R. Gärtner 1896.
Reverdin, E., u. H. Fulda: Tabellarische Übersicht der Naphthalinderivate. Bearbeitet von E. J. van der Kam. Haag: Martinus Nijhoff 1927.
Davidson, A.: Intermediates for Dyestuffs London: Ernest Benn Ltd. 1925.
Bunbury, H. M., u. A. Davidson: The industrial applications of coal tear products. London: Ernest Benn Ltd. 1925.

Absorption:
Formánek, J., u. E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1908—1927.

Farbenchemisches Praktikum:
Möhlau, R., u. Hans Th. Bucherer: Farbenchemisches Praktikum. 3. Aufl. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1926.

Azofarbstoffe:
Hantzsch, A. und G. Reddelien: Die Diazoverbindungen. Berlin: Julius Springer 1921.
Brunner, A.: Analyse der Azofarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1929.
Cohn, G.: Die Pyrazolonfarbstoffe. Leipzig: Georg Thieme 1910.

Triphenylmethanfarbstoffe:
Fischer, Emil: Untersuchungen über Triphenylmethanfarbstoffe. Hydrazine und Indole. Berlin: Julius Springer 1924.

Chinoniminfarbstoffe:
Kehrmann, F.: Gesammelte Abhandlungen. 5 Bde. Leipzig: Georg Thieme 1925/28.

Chinolinfarbstoffe:
Hewitt, J. T.: Dyestuffs derived from pyridine, quinoline, acridine and xanthene. London: Longmanns, Green & Co. 1922.
Angerer, E. v.: Wissenschaftliche Photographie. Leipzig 1931.
Eder, J. M.: Ausführliches Handbuch der Photographie **3**, 3. Halle: E. Knapp 1932.

Schwefelfarbstoffe:

Meyer, M.: Dehydrothiotoluidin, its isomers, homologues, analogues and derivatives (Sulphur dyes). New York: College of City of N. Y. 1922.

Lange, Otto: Die Schwefelfarbstoffe. 2. Aufl. Leipzig: Otto Spamer 1925.

Anthrachinonfarbstoffe:

Barry Barnett, E. de: Anthracene and anthraquinone. London: Bailliere, Tindall and Cox 1921.

Houben, J.: Das Anthracen und die Anthrachinone. Leipzig: Georg Thieme 1929.

Indigoide Farbstoffe:

Martinet: Matières colorantes, l'indigo et ses dérivés. Paris: J. B. Ballière et fils 1926.

Heller, G.: Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin. Stuttgart: Ferd. Enke 1931. (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Heft 5.)

Küpenfarbstoffe:

Thorpe, J. F., and C. K. Ingold: Synthetic colouring matters: Vat colours. London: Longmanns, Green & Co 1923.

Pigmentfarbstoffe:

Curtis, A.: Künstliche organische Pigmentfarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1929.

Die Literatur ist in diesem Buche bis 1. Januar 1934 berücksichtigt. Nur bei den Patentnummern konnte nicht mehr auf Frdl. Bd. 18 verwiesen werden, es sind deshalb die Verweisungen auf das Chemische Zentralblatt vorgenommen. —

Bei den Farbstoffen ist in Klammer — soweit ermittelbar — der erste Hersteller beigefügt.

Sachverzeichnis.